

[MENU](#)[SEARCH](#)[INDEX](#)[DETAIL](#)[JAPANESE](#)

1 / 1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-187358

(43)Date of publication of application : 04.07.2000

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 7/00

G03G 9/09

G03G 15/20

(21)Application number : 11-011032

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 19.01.1999

(72)Inventor : YOSHIDA SATOSHI
NAKAMURA MASAKI
YASUDA SUSUMU
TAKASHIMA KOICHI
ISHIZUKA DAISUKE

(30)Priority

Priority number : 10289835 Priority date : 12.10.1998 Priority country : JP

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC COLOR TONER, ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVELOPER AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain electrophotographic color toner which ensures a wide fixable temperature range without impairing various characteristics peculiar to the conventional toner, prevents permeation even into paper other than color printing paper while maintaining high image quality and high color forming capability and does not cause deterioration of image quality.

SOLUTION: The electrophotographic color toner comprises toner particles containing at least a colorant, a binder resin and light-colored or colorless fine particles. The number of toner particles containing light-colored or colorless fine particles of $\geq 1.0 \mu\text{m}$ particle diameter is half or less for all the toner particles.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-187358

(P2000-187358A)

(43) 公開日 平成12年7月4日 (2000.7.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 G 9/087		G 0 3 G 9/08	3 8 1 2 H 0 0 5
7/00	1 0 1	7/00	1 0 1 Z 2 H 0 3 3
9/09		15/20	1 0 1
15/20	1 0 1	9/08	3 2 1
			3 6 1
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 24 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-11032
(22) 出願日 平成11年1月19日 (1999.1.19)
(31) 優先権主張番号 特願平10-289835
(32) 優先日 平成10年10月12日 (1998.10.12)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005496
富士ゼロックス株式会社
東京都港区赤坂二丁目17番22号
(72) 発明者 吉田 聡
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内
(72) 発明者 中村 正樹
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内
(74) 代理人 100079049
弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用カラートナー、電子写真用現像剤、及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 従来のトナーの緒特性を悪化させることなく、トナーの定着可能温度領域が広く、かつ、カラー用紙以外の紙を用いても高画質・高発色を維持したまま紙への浸透現象を防止して画質劣化を発生させない電子写真用カラートナーを提供すること。

【解決手段】 着色剤、結着樹脂、及び、淡色又は無色の微粒子を少なくとも含有するトナー粒子を含む電子写真用カラートナーであって、全トナー粒子中、該微粒子として、粒子径 $1.0 \mu\text{m}$ 以上の粒子を含有したトナー粒子が、半数以下であることを特徴とする電子写真用カラートナーである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 着色剤、結着樹脂、及び、淡色又は無色の微粒子を少なくとも含有するトナー粒子を含む電子写真用カラートナーであって、全トナー粒子中、該微粒子として、粒子径1.0 μ m以上の粒子を含有したトナー粒子が、半数以下であることを特徴とする電子写真用カラートナー。

【請求項2】 着色剤、及び結着樹脂を少なくとも含有するトナー粒子を含む電子写真用カラートナーであって、該結着樹脂の動的複素弾性率 G^* （歪み率100%、周波数10rad/sec）が1000Paとなる温度にて測定される、トナーの動的複素弾性率 G^* （歪み率100%、周波数10rad/sec）が3000～50000Paであることを特徴とする電子写真用カラートナー。

【請求項3】 少なくともトナーを含む電子写真用現像剤であって、該トナーが、請求項1又は2に記載の電子写真用カラートナーであることを特徴とする電子写真用現像剤。

【請求項4】 潜像担体上に潜像を形成する工程、該潜像を電子写真用現像剤を用いて現像しトナー像を形成する工程、現像されたトナー像を被転写体上に転写する工程、及び被転写体上のトナー像を定着する工程を含む画像形成方法であって、該電子写真用現像剤が、請求項3に記載の電子写真用現像剤であり、該被転写体の表面平滑度が、80秒以下であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項5】 潜像担体上に潜像を形成する工程、該潜像を電子写真用現像剤を用いて現像しトナー像を形成する工程、現像されたトナー像を被転写体上に転写する工程、及び該被転写体上のトナー像を定着する工程を含む画像形成方法であって、該電子写真用現像剤が、請求項3に記載の電子写真用現像剤であり、該被転写体上のトナー像を定着する工程が、加熱接触型定着装置を用いて行われることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、複写機、プリンター、ファクシミリ等の電子写真プロセスを利用した機器、特にカラー複写機に使用される電子写真用カラートナー（以下、単に「トナー」ということがある。）、電子写真用現像剤、及び画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真プロセスとしては、特公昭42-23910号公報等に記載された方法をはじめ従来から多数知られている。電子写真プロセスにおいては、光導電性物質を利用した感光体上に種々の手段により電気的に潜像を形成し、この潜像をトナーを用いて現像し、感光体上のトナー潜像を中間転写体を介して又は介さずに、紙等の被転写体にトナー画像を転写した後、この転

写画像を加熱、加圧、加熱加圧あるいは溶剤蒸気等により定着する、という複数の工程を経て、定着画像が形成される。感光体上に残ったトナーは必要により種々の方法でクリーニングされ、前記複数の工程が繰り返される。

【0003】近年、情報化社会における機器の発達や通信網の充実により、このような電子写真プロセスは複写機のみならず、プリンターにも広く利用されるようになってとともに、電子写真プロセスのカラー化が急速に進展している。カラー複写機・プリンター（以下、複写機とプリンターを総称して「複写機」という。）が普及するにつれて、白黒複写機とカラー複写機という区別がなくなりつつあり、カラー複写機1台で白黒・カラー両方の複写・プリントを行うという使われ方が増えている。

【0004】白黒画像もちろんであるが、特にカラー画像の場合は、形成される画像が高画質かつ高発色であることが強く要求される。高画質で高発色の画像を得るためには、透光性、光沢性等の観点から、トナーが十分に融解し定着後における画像の表面が平滑でなくてはならない。このため、従来のカラー電子写真用では、トナーとして、分子量が低く、ガラス状態から比較的シャープに溶けて熔融粘度が低下する樹脂を用い、定着工程として、熱効率・信頼性・安全性に優れた接触型の加熱加圧定着方式を用いてきた。

【0005】しかしながら、このような樹脂を用いたトナーは、シャープに溶けるが故に、定着時の温度変化に対して敏感に熔融粘度が変化してしまう。また、定着時の熔融粘度を低くしなくてはならないが故に、画像記録に主として用いられている紙の繊維間へのトナーの浸透が発生し（以下、「浸透現象」ということがある。）、画像が劣化してしまうという欠点を有していた。そのため、従来のカラー複写機において高画質な画像を得るためには、紙の中でも、表面にコート層を有する、或いは比較的繊維間隔が密で浸透現象を低減することができる特定のカラー用紙を用いる必要があった。

【0006】ところが、前述のようにカラー複写機1台で、白黒・カラー両方の複写を行うようになると、従来から白黒複写機に用いられてきた紙（以下、「普通紙」という。）をカラー用途にも使用できることが所望されてきた。普通紙はカラー用紙に比べて、紙自体の熱容量が小さいため、定着時にトナーに加わる熱量が多くなり、カラー用紙における定着よりもトナーの熔融粘度が低下する傾向があり、さらに、繊維間隔が疎である（密でない）ため、トナーの浸透現象が顕著に現れ、画像が劣化してしまうという問題が新たに生じてきた。この浸透現象が生じると、普通紙に用いられる繊維の太さが数10 μ m有り、繊維間の空隙程度の大きさがあることから、目視で画像のムラとして十分検知される。浸透現象による画像の劣化は、例えば印刷、インクジェット技術においてもコート紙やシリカコート紙等の受像層を設け

た専用紙を用いて印刷インキ、インクののにじみを防止していることから考えて、解決が困難であることは間違いないが、白黒複写機の普通紙適性という優れた利便性を引継ぎ、カラーにおいても用紙の選択性のない高画質技術を提供することは重要なことである。

【0007】さらに、近年のさらなる高画質化の要請に対して、定着画像の画像厚みを薄くする動きがある。従来の電子写真画像の画像厚みは、1色につき5～7 μm もあり、フルカラーでは20 μm にも達することから、画像濃度の濃い部分と薄い部分での画像厚みの違いが見る人に違和感を与えてしまう。一方で、高画質画像の代表である印刷画像の画像厚みはフルカラーでも数 μm であり、前述のような違和感を感じさせないため、電子写真画像としても、トナーの粒子径を小さくして解像度を得て、印刷同等の高画質を得ようとしている。しかし、コート紙が前提の印刷画像に対して、コート紙よりも著しく表面平滑度の低い紙を用いる電子写真画像の場合には、画像厚みが薄くなると、前述の画像劣化がより発生しやすくなってしまふ。前述の画像劣化は、画像中で白い斑点のように見え、特に、同じ濃度で広い面積を占めるような場合に非常に不快感を感じてしまうことから、改善が強く望まれている。

【0008】このようなトナーの浸透現象を直接防止する方法は提案されておらず、類似の効果を持った技術がいくつか提案されている。トナー中に微粒子を含有させて、トナーの熔融粘度の温度に対する変化割合を小さくすることにより、低温定着と耐オフセットを両立させることを目的として、特開平6-332247号公報には、数平均分子量が1000～5000、酸価が10～50mg KOH/gのポリエステル樹脂をマトリックスとし、平均粒子径が0.05～2.0 μm の架橋樹脂粒子をドメインとしたトナー用樹脂、が開示されている。この方法では確かに、熔融粘度曲線は改善されるが、平均粒子径の大きな粒子を含有させた場合には、トナーの浸透現象を防止できないばかりでなく、画像の光沢性が得られず発色性が低下する。また、粒子の分散性については言及しておらず、分散性が悪い場合には、浸透現象を防止することができない。さらに、粒子とバインダーとの混合に溶剤を用いているため、樹脂である粒子が溶解又は膨潤することは避けられない。それによって、粒子の凝集が発生したり、また、粒子中の溶剤を除去するために高温下で乾燥させる必要があることから、乾燥工程での粒子の凝集や、温度による樹脂の熱劣化が発生する場合がある。粒子が凝集すると浸透現象防止が難しく、熱劣化は帯電性等のトナー特性を悪化させるという問題点が生じる。

【0009】また、特開平8-220800号公報には、トナーバインダー中に無機粒子を含有させ、各色の粘弾性特性を黒色トナーと同じにして耐オフセット性を向上させたトナー、が開示されている。この方法では、

確かに、粘弾性データ測定の上ではトナーの熔融粘弾性曲線を改善することはできるが、高速・高画質・高発色が要求される高速複写機においては、耐オフセット性に対してほとんど効果が得られない。これは、粘弾性測定中のトナーの状態と定着中のトナーの状態がまったく異なっているためである。また、これらの粒子も分散性が悪い場合には、浸透現象を防止することができない。さらに無機粒子の添加量が、1～10重量では、ホットオフセットよりもより高い粘度から起こる浸透現象を防止することは、不十分である。

【0010】このように従来の技術を用いての、トナーの普通紙への浸透現象を防止することは困難であり、新たに設計されたトナーが必要になっているのが現状である。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記従来における問題を考慮してなされたものであり、従来のトナーの諸特性を悪化させることなく、トナーの定着可能温度領域が広く、かつ、カラー用紙以外の紙を用いても高画質・高発色を維持したまま紙への浸透現象を防止して画質劣化を発生させない電子写真用カラートナー、電子写真用現像剤、画像形成方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】発明者らは、カラートナーの定着について、トナーの熔融粘弾性のみならず、被定着部材（被転写体）、特に用紙の繊維の凹凸や表面特性といった用紙特性にも注目し鋭意検討した結果、トナー中に微粒子を特定の状態で含有させることにより、高画質・高発色な画像を維持できると共に、トナーの紙への浸透現象を制御できることを見出し、本発明に至った。即ち、

【0013】＜1＞着色剤、結着樹脂、及び、淡色又は無色の微粒子を少なくとも含有するトナー粒子を含む電子写真用カラートナーであって、全トナー粒子中、該微粒子として、粒子径1.0 μm 以上の粒子を含有したトナー粒子が、半数以下であることを特徴とする電子写真用カラートナー。

【0014】＜2＞着色剤、及び結着樹脂を少なくとも含有するトナー粒子を含む電子写真用カラートナーであって、該結着樹脂の動的複素弾性率 G^* （歪み率100%、周波数10rad/sec）が1000Paとなる温度にて測定される、トナーの動的複素弾性率 G^* （歪み率100%、周波数10rad/sec）が3000～50000Paであることを特徴とする電子写真用カラートナー。

【0015】＜3＞少なくともトナーを含む電子写真用現像剤であって、該トナーが、前記＜1＞又は＜2＞に記載の電子写真用カラートナーであることを特徴とする電子写真用現像剤。

【0016】<4>潜像担体上に潜像を形成する工程、該潜像を電子写真用現像剤を用いて現像しトナー像を形成する工程、現像されたトナー像を被転写体上に転写する工程、及び被転写体上のトナー像を定着する工程を含む画像形成方法であって、該電子写真用現像剤が、前記<3>に記載の電子写真用現像剤であり、該被転写体の表面平滑度が、80秒以下であることを特徴とする画像形成方法。

【0017】<5>潜像担体上に潜像を形成する工程、該潜像を電子写真用現像剤を用いて現像しトナー像を形成する工程、現像されたトナー像を被転写体上に転写する工程、及び該被転写体上のトナー像を定着する工程を含む画像形成方法であって、該電子写真用現像剤が、前記<3>に記載の電子写真用現像剤であり、該被転写体上のトナー像を定着する工程が、加熱接触型定着装置を用いて行われることを特徴とする画像形成方法。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の電子写真用カラートナーは、着色剤、結着樹脂、及び、淡色又は無色の微粒子（以下、単に「微粒子」ということがある。）を少なくとも含有するトナー粒子を含む電子写真用カラートナーであって、全トナー粒子中、該微粒子として、粒子径 $1.0\mu\text{m}$ 以上の粒子を含有したトナー粒子が、半数以下である。

【0019】前記「全トナー粒子中、微粒子として、粒子径 $1.0\mu\text{m}$ 以上の粒子を含有したトナー粒子が、半数以下である」とは、トナー全体において、微粒子の粒子径 $1.0\mu\text{m}$ 以上の1次粒子の存在が少ないこと、及び平均粒子径 $1.0\mu\text{m}$ 未満の1次粒子の凝集による粒子径 $1.0\mu\text{m}$ 以上の2次粒子（以下、凝集体ということがある。）の存在が少ないことを示す。通常、トナー中に、微粒子を含有させると、凝集体を形成してしまうため、全トナー粒子中、微粒子として、粒子径 $1.0\mu\text{m}$ 以上の粒子を含有したトナー粒子が、半数以下であれば、微粒子が均一に分散しているといえる。

【0020】前記「全トナー粒子中、微粒子として、粒子径 $1.0\mu\text{m}$ 以上の粒子を含有したトナー粒子が、半数以下である」ことは、トナーを透過型電子顕微鏡（TEM）或いは走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し、無作為に抽出したトナー粒子1個を30000倍の倍率で写真撮影し、これを50回、つまりトナー粒子50個に対して行い、得られた50枚の写真から、微粒子として、最大長で $1.0\mu\text{m}$ 以上の粒子を含有したトナー粒子の個数を数えることにより算出する。

【0021】前記微粒子を、トナー中に均一に分散させることにより、紙の繊維の隙間に浸透していくトナーの溶融流動特性を改善することができる。この理由は定かではないが、以下のように推察している。

【0022】紙の種類によっても異なるが、紙の繊維の隙間の大きさには分布があり、 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 程度の

孔径を持っている。この中でも、数 μm 以上のものは隙間というよりも紙表面の凹凸と考えるとよく、浸透現象に寄与するのは主に $1\mu\text{m}$ 以下のものと考えられる。定着による熱と圧力によりトナーが押しつぶされてこの隙間を流れるわけであるが、この時トナーが微粒子を含有していないと容易に隙間の奥まで押し込まれてしまう。トナーが微粒子を含有していると、微粒子が抵抗点となることによりトナーの流れが阻害され、トナーの浸透も防止される。一般に、レオロジー学では、このような細い管を、トナーのような高粘度媒体が、しかも添加剤を含有して流れる時には、流れに大きな乱れが生じることが知られており、トナーの紙への浸透においても、同様のことが起こり浸透が防止されていると推察される。即ち、トナーが細管内を流れる時を考えた場合、細管断面に微粒子が複数存在することが好適であると考えられる。

【0023】前記微粒子は、以上の理由から、トナー中に均一に分散させていることが必要である。全トナー粒子中、前記微粒子として、粒子径 $1.0\mu\text{m}$ 以上の粒子を含有したトナー粒子が、半数を超えると、前述の細管をトナーが流れる際に、微粒子を含有しないトナー成分が流れるという状態が生じ、浸透防止の効果が得られないだけでなく定着後画像のグロスがあがりにくくなり、画像の鮮明性が損なわれてきてしまう。

【0024】前記微粒子は、分散性が悪いと、前述のように細管をトナーが流れる時を考えた場合、微粒子を含有しないトナー成分が流れるという状態が生じ、浸透防止の効果が得られない。そればかりではなく、微粒子の凝集体は、画像平滑性を落しカラー発色を阻害する。トナー中での粒子径 $1.0\mu\text{m}$ 以上の粒子の存在が少ないほど、浸透現象防止効果が高かった。即ち、全トナー粒子中、前記微粒子として、粒子径 $1.0\mu\text{m}$ 以上の粒子を含有したトナー粒子は、 $2/5$ 以下であることが好ましく、 $3/10$ 以下であることがより好ましい。

【0025】前記微粒子の平均1次粒子径は、前述のごとくトナーが細管内を流れる時を考えた場合、細管断面に微粒子が複数存在することが好適であるという観点から、 $1\sim 500\text{nm}$ であることが好ましい。この平均1次粒子径の上限は、 300nm 以下がより好ましく、 200nm 以下がさらに好ましい。平均1次粒子径が 500nm より大きくなると、浸透現象の防止効果が弱まると共に定着後画像のグロスがあがりにくくなり、画像の鮮明性が損なわれてきてしまう虞がある。また、微粒子の平均粒子径が小さいほど浸透防止の効果が高くなる傾向があるが、粒子の製造性、取り扱い性等の観点から、平均1次粒子径の下限は、 5nm 以上が好ましい。

【0026】前記微粒子の体積分率は、平均粒子径により有効な範囲が異なるため、下記式（1）、好ましくは下記式（1-a）、さらに好ましくは下記式（1-b）で示されることが好適である

$$0.015D^{0.4} < \phi < 0.5$$

$$0.02D^{0.4} < \phi < 0.4$$

$$0.022D^{0.4} < \phi < 0.4$$

(式(1)、(1-a)、(1-b)中、Dは1次粒子の平均粒子径)

【0027】式(1)中、体積分率が0.015D^{0.4}以下であると浸透防止の効果を発揮し難くなり、0.5以上であると定着温度の上昇及び定着性の低下が生じる虞がある。一般には、平均粒子径と含有量とは関係があり、平均粒子径が小さいほど含有量は少なくても効果が得られる。即ち、微粒子の体積分率φは、結着樹脂や微粒子の材質、及びその他の添加剤を鑑みて、定着性以外のトナー特性を悪化させないように前記範囲内で適宜決定することが好適である。

【0028】前記微粒子を、トナー中に均一に分散させることにより、トナーの溶融特性、固体物性を変化させることができるが、以下にその特長を挙げる。前記微粒子を、トナー中に分散性よく含有させることにより、トナーの粘弾性の温度依存性(トナーの動的複素弾性率の降下)が温度変化に対して、緩やかになり、トナーの浸透が開始する程度の動的複素弾性率3000Paにはさがりにくく、かつ、定着開始程度の10000Paぐらいの動的複素弾性率の時には、粘性的でつぶれやすくでき、発色と定着が容易であってカラー画像の形成に適する。一方、粒子を含有せず樹脂の分子量を上げて同程度の粘弾性の温度変化を得ようとすると分子量が約一桁大きい樹脂となり、tanδが小さくなりすぎて、また、動的複素弾性率が上がり過ぎて、カラー発色と定着が容易でなくなる。この粘弾性の温度変化と粘弾性の関係は、樹脂のみの場合、高分子鎖の緩和過程だけで、ほぼ一義的に決まってしまう、微粒子を含有した樹脂の場合、微粒子分散樹脂の緩和過程が、粒子の種類や含有量、分散によって変化できるため、同程度の粘弾性の温度変化でも粘弾性を粘性的から弾性的まで独立に制御でき、浸透現象防止とカラー発色、定着の両立が可能である。この意味から、微粒子を含有したトナーを、カラートナーに適応させるにおいては粘弾性特性が非常に重要である。また、常温からガラス転移温度付近の固体状態において、粉体トナー同士でも、定着画像と紙、定着画像同士のブロッキング現象を抑制する効果を持つ。

【0029】本発明のトナーは、浸透防止効果を達成するためには、前述のようにトナーが細管内を流れる時を

$$G^* (100 \text{ rad/sec}) / G^* (1 \text{ rad/sec}) < 10$$

【0036】粘弾性条件(2)は、微粒子の分散による粘弾性の緩和過程が存在し、その弾性率がどれくらいの温度範囲で有効かを示す指標である。従って、粘弾性条件(2)は、粘弾性の周波数依存性が小さいことを示しており、特異な粘弾性の緩和過程が存在することを示す。微粒子を含有しないトナーや微粒子の分散性が悪い

式(1)

式(1-a)

式(1-b)

考えた場合、細管断面に微粒子が複数存在することが好適である観点、また、純粋にトナーのレオロジー的な物性の観点から、下記粘弾性条件(1)を満たすことが好適である。下記粘弾性条件(1)を満たすためには、トナー中に、前記分散状態で前記微粒子を含有させることが好適である。

【0030】粘弾性条件(1)：結着樹脂の動的複素弾性率G*¹(歪み率100%、周波数10rad/sec)が1000Paとなる温度にて測定される、トナーの動的複素弾性率G* (歪み率100%、周波数10rad/sec)が3000~50000Pa、好ましくは5000~20000Pa以下である。

【0031】粘弾性条件(1)は、未定着画像の作製時に、紙の繊維に落ち込んだトナーを定着時にどれだけ浸透を防止できる粘弾性の弾性率の高さを持ち得るかを示す指標である。トナーの動的複素弾性率G*は、高ければ高いほどトナーの浸透現象が防止できるが、5000Paを超えるとトナーが紙に付かなくなってしまい、また、3000Pa未満であると、浸透現象が生じる。

【0032】図1は、トナーの動的複素弾性率G*と温度との関係を示した図である。図1から、前記粘弾性条件(1)を満たすトナーは、粘弾性の温度依存性(トナーの動的弾性率の降下)が温度変化に対して、緩やかであり、トナーの浸透が開始する程度のトナーの動的複素弾性率3000Paまでは下がらず、かつ、定着開始程度の10000Paぐらいの動的複素弾性率の時には、粘性的でつぶれやすくでき、発色と定着が容易であってカラー画像の形成に適することがわかる。

【0033】本発明のトナーは、下記粘弾性条件(2)を満たすことが好適である。下記粘弾性条件(2)を満たすためには、トナー中に、前記分散状態で前記微粒子を含有させることが好適である。

【0034】粘弾性条件(2)：結着樹脂の動的複素弾性率G*¹(歪み率100%、周波数10rad/sec)が1000Paとなる温度にて測定される、前記トナーの動的複素弾性率G* (歪み率10%)の周波数依存性が下記式(2)で示される。

【0035】

式(2)

トナー等のような、粘弾性の緩和過程が十分でない場合或いは殆どない場合は、粘弾性の周波数依存性も温度依存性も大きくなってしまふ。G* (100rad/sec) / G* (1rad/sec)の値が、大きいと微粒子の分散による緩和過程が有効に存在しないことを示し、7以下であることがより好ましく、5以下であるこ

とがさらに好ましい。

【0037】本発明のトナーは、下記粘弾性条件(3)を満たすことが好適である。粘弾性条件(3)：結着樹脂の動的複素弾性率 G^* (歪み率100%、周波数10 rad/sec)が1000Paとなる温度にて測定される、トナーの粘弾性における $\tan \delta$ (損失弾性率 G'' / 貯蔵弾性率 G')が、1.1以上である。

【0038】粘弾性条件(3)は、定着時におけるトナーのつぶれやすさを示す指標である。 $\tan \delta$ (損失弾性率 G'' / 貯蔵弾性率 G')が、1.1未満であると画像の光沢性が損なわれカラーの発色が不十分となる虞が出てくる。

【0039】前記微粒子の分散性の向上のためには、粒子の表面をシランカップリング剤等で改質して凝集を防ぐことや、強力な混練機を用いて分散させること等があるが、前者の方法でも0.1 μ mオーダーの粒子の凝集を完全に防ぐことは難しく、後者の方法でも一度凝集してしまった粒子をほぐすことは難しい。しかし、混練、冷却、粗粉碎、及び再混練する操作を複数回繰り返すことにより、ある程度、微粒子の分散性を向上することができる。また、界面活性剤や高分子材料からなる分散剤を併用することでも、ある程度、微粒子の分散性を向上することができる。さらに微粒子の分散性を向上させるためには、微粒子を水や溶剤等で湿らせてから結着樹脂中に混練する方法(以下、湿式分散法ということがある。)を用いることが好適である。湿式分散法としては、具体的には以下の方法が好適である。

【0040】微粒子を殆ど膨潤させない或いは溶解させない液体(例えば、水、アルコール等)に、微粒子を滴下或いは噴霧等により添加する。表面を液体でぬらした微粒子を、加熱混練可能な混練機(例えば、ニーダー等)中で80℃~180℃程度で加熱溶融された結着樹脂中に添加する。微粒子を、混練しながら液体相から結着樹脂へ転移させ、液体を除去して分散させる。必要によりローラや混練機等で仕上げ分散を行ってもよい。この方法(以下、フラッシング処理法ということがある。)は、湿式分散法として好適に用いることができる。

【0041】前記フラッシング処理法は、従来より顔料を分散させる場合に用いられてきた方法であるが、微粒子を分散させる場合も好適に用いることができる。前記フラッシング処理法は、液体中に微粒子が存在し、空気中に比べて粒子間のポテンシャル障害を著しく小さくすることができるため、非常に僅かな外力で凝集をほぐすことができ、また、界面活性剤等を用いることで再凝集を防止できる場合もある。さらに、同様の効果から、以下の方法も好適に用いることができる。

【0042】結着樹脂を溶解させる溶剤(例えば、テトラヒドロフラン(以下、THFということがある。)、トルエン等)中に、微粒子を添加し、超音波分散機やサ

ンドミル等で分散させる。微粒子を含有した溶剤と、結着樹脂或いは予め結着樹脂を溶解させた溶液とを混合し、結着樹脂を微粒子を含有した溶剤に溶解させる。この溶剤を減圧下で溶剤を除去することにより、微粒子を結着樹脂中に分散させる。この方法(以下、溶剤処理法ということがある。)は、前記フラッシング処理法と同様の効果が得られるため、好適に用いることができる。

【0043】前記微粒子として有機微粒子を用いる場合には、溶剤を使用すると有機微粒子の膨潤や溶解が起こり易いことからフラッシング処理法を用いることが好適である。また、前記微粒子として無機微粒子を用いる場合には、溶剤処理法を用いることが好適である。

【0044】前記微粒子としては、有機微粒子、無機微粒子が挙げられ、1種単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。有機微粒子としては、後述する有機架橋粒子が好適である。

【0045】前記有機微粒子としては特に限定は無く、例えば、ビニル系、スチレン系、(メタ)アクリル系、エステル系、アミド系、メラミン系、エーテル系、エポキシ系等の単一樹脂もしくはこれらの共重合樹脂を用いることができる。これらの中でも、電子写真分野での使用実績の観点から、ビニル系、スチレン系、(メタ)アクリル系樹脂に代表される付加重合系樹脂と、エステル系樹脂に代表される重縮合系樹脂を用いることが好ましい。

【0046】前記有機微粒子の製造方法としては、特に限定はなく、従来公知の方法を用いて製造することができる。例えば、付加重合系の樹脂粒子の製造方法としては、「第4版実験化学講座28 高分子合成」(丸善(株))、「第4版実験化学講座29 高分子材料」(丸善(株))、「新高分子実験学4 高分子の合成・反応(1) 付加重合系の合成」(共立出版(株))、「新高分子実験学4 高分子の合成・反応(3) 高分子の反応と分解」(共立出版(株))等に記載されている懸濁重合、乳化重合や分散重合等を用いて製造されたものを用いることができる。また、シード重合等を用いて製造されたコアシェル型の構造を持つ微粒子も用いることができる。また、特開平7-18003号公報、特開平5-222267号公報、特開平5-43608号公報、特開平7-228611号公報等に記載の重合造粒方法も用いることができる。

【0047】また、縮重合系樹脂粒子の製造方法としては、特開平5-70600号公報、特開平7-248639号公報等に記載の方法や、特開昭63-25664号公報等に記載されている液中乾燥法も好ましく用いることができる。

【0048】前記付加重合系有機微粒子を構成する単量体としては特に限定は無く、例えば、「高分子データハンドブック：基礎編」(高分子学会編：培風館)に記載されているような従来公知のモノマー成分を単独又は組

み合せて用いることができる。また、前記公報等に記載されたものも用いることができる。具体的には、例えば、ビニル系単量体としては、エチレン、プロピレン等のオレフィン系化合物、スチレン系単量体としては、スチレン、アルファ-メチルスチレン、ビニルナフタレンや、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-エチルスチレン、3-エチルスチレン、4-エチルスチレン等のアルキル鎖を持つアルキル置換スチレン、2-クロロスチレン、3-クロロスチレン、4-クロロスチレン等のハロゲン置換スチレン、4-フルオロスチレン、2, 5-ジフルオロスチレン等のフッ素置換スチレン等がある。

【0049】(メタ)アクリル酸系単量体としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸n-メチル、(メタ)アクリル酸n-エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ペンチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸n-デシル、(メタ)アクリル酸n-ドデシル、(メタ)アクリル酸n-ラウリル、(メタ)アクリル酸n-テトラデシル、(メタ)アクリル酸n-ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸n-オクタデシル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸イソペンチル、(メタ)アクリル酸アミル、(メタ)アクリル酸ネオペンチル、(メタ)アクリル酸イソヘキシル、(メタ)アクリル酸イソヘプチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸p-フェニル、(メタ)アクリル酸ジフェニルエチル、(メタ)アクリル酸t-ブチルフェニル、(メタ)アクリル酸ターフェニル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸t-ブチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド等がある。

【0050】その他、架橋性を有するビニルモノマー成分としては、イソプレン、ブタジエン等のジエン系化合物、芳香族ジビニル化合物、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、例えば、エチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートに代えたもの；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、例えば、ジエチレ

ングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタアクリレートに代えたもの；芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、例えばポリオキシエチレン(2)-2, 2, ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタアクリレートに代えたもの；多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールメタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタアクリレートに代えたもの等が好ましく用いられる。

【0051】これらのモノマーの中でも、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミド等を有する(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリルアミド等は、水性媒体への溶解性が高いため、連続相を水性媒体にした場合には、これらが単独で超微粒子を形成してしまう場合がある。このような時は、分散剤や乳化剤の種類を選択したり、あらかじめこれらのモノマーを単独あるいは他のモノマーと分子量数千以下程度に重合させてから用いたりすることが好ましい。

【0052】前記縮重合系有機微粒子を構成する単量体としては特に限定は無く、例えば、高分子データハンドブック：基礎編(高分子学会編：培風館)に記載されているようなモノマー成分である、従来公知の2価又は3価以上のカルボン酸と、2価又は3価以上のアルコールがある。また、前記公報等に記載されたものも用いることができる。これらのモノマー成分の具体例としては、2価のカルボン酸としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、シクロヘキサジカルボン酸、マロン酸、メサコニン酸等の二塩基酸、及びこれらの無水物やこれらの低級アルキルエステル、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の脂肪族不飽和ジカルボン酸等が挙げられる。3価以上のカルボン酸としては、例えば、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸等、及びこれらの無水物やこれらの低級アルキルエステル等が挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0053】前記2価のアルコールとしては、例えば、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシド付加物、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等が挙げられる。前記3価以上のアルコールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。なお、必要に応じて、酸価や水酸基価の調整等の目的で、酢酸、安息香酸等の1価の酸や、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等の1価のアルコールも使用することができる。

【0054】前記有機微粒子は、フラッシング処理や混練で加わる熱によって、ある程度変形するのは許容されるが、熔融して流動することは好ましくない。すなわち、耐熱性を有することが好ましい。熱により有機微粒子が流動した場合には、本発明の粘弾性範囲を逸脱し、浸透現象防止効果が薄れる。さらに、微粒子が凝集した時には再分散が困難になるからである。従って、前記有機微粒子は、3価以上の単量体を用いて架橋構造を有している有機架橋粒子、又は実質的に架橋構造を有しない場合にはガラス転移温度 T_g もしくは熔融温度 T_m が130℃以上、好ましくは150℃以上である有機微粒子が好適である。

【0055】前記有機微粒子としては、前記の製造方法により適宜合成したものを用いてもよいし、市販のものを用いてもよい。市販されているものとしては、「微粒子ポリマーの新展開」(株)東レリサーチセンター編等に記載されているものがあり、中でも、日本ペイント(株)のマイクロジェルシリーズ、JSR(株)のSTADExシリーズ、綜研化学のMRシリーズ及びMPシリーズ等が入手しやすい。

【0056】前記無機微粒子としては、平均粒子径が1~300nmの無色或いは淡色の無機微粒子が好適である。前記無機微粒子は、金属酸化物でも、非酸化物でもよく、具体的には、シリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、ケイ砂、クレイ、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、塩化セリウム、ベンガラ、酸化クロム、酸化セリウム、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素等が挙げられる。

【0057】金属酸化物の微粒子の合成方法は、例えば、塩化物(例えば四塩化ケイ素、四塩化チタン、四塩化アルミニウム等)を気相中で加水分解して合成する方

法、湿式法により合成する方法、高温溶融法により合成する方法等が挙げられる。また、非酸化物の微粒子の合成は、化学気相法により合成する方法等が挙げられる。

【0058】前記無機微粒子としては、チタン系微粒子とシリカ微粒子が好ましく、特に疎水化剤で疎水化処理されたものが好ましい。

【0059】前記疎水化剤としては、カップリング剤(例えば、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミネート系カップリング剤、ジルコニウム系カップリング剤等)、シリコンオイル等が挙げられる。これらの中でも、シラン系カップリング剤、シリコンオイルが好ましい。これら疎水化剤は1種単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

【0060】前記シラン系カップリング剤としては、クロロシラン、アルコキシシラン、シラザン、特殊シリル化剤等の何れのタイプのものも用いることができる。具体的には、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、トリメチルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、N, O-(ビストリメチルシリル)アセトアミド、N, N-ビス(トリメチルシリル)ウレア、tert-ブチルジメチルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン等、これらの水素原子の一部をフッ素原子で置換したフッ素系シラン化合物、これらの水素原子の一部をアミノ基で置換したアミノ系シラン化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0061】前記シリコンオイルとしては、ジメチルシリコンオイル、メチルハイドロジェンシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、環状ジメチルシリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、カ

ルボキシル変性シリコンオイル、カルピノール変性シリコンオイル、メタクリル変性シリコンオイル、メルカプト変性シリコンオイル、ポリエーテル変性シリコンオイル、メチルステリル変性シリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0062】前記微粒子の疎水化処理の方法としては、従来公知の方法を用いればよく、例えば、溶媒（例えば、THF、トルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセトン等）で混合希釈した疎水化剤の溶媒溶液を、微粒子に、ブレンダー等で強制的に滴下又はスプレーして十分に混合し、必要に応じて洗浄、濾過を行った後、加熱乾燥させて、乾燥後凝集物をブレンダーや乳鉢等で解砕して処理する方法、微粒子を、疎水化剤の溶媒溶液に浸漬した後、その微粒子を沈殿、加熱乾燥させ、解砕する方法、微粒子を水中に分散してスラリー状にし、これを疎水化剤の溶媒溶液に滴下した後、その微粒子を沈殿、加熱乾燥させ、解砕して処理する方法、微粒子へ直接疎水化剤を噴霧して処理する方法等が挙げられる。

【0063】前記疎水化剤の微粒子への付着量は、微粒子に対して0.01～50重量%が好ましく、0.1～25重量%がより好ましい。付着量は、疎水化処理の段階で疎水化剤の混合量を増やしたり、疎水化処理後の洗浄工程の数を変える等の方法によって変えることができる。また、付着量はXPSや元素分析により定量することができる。付着量が0.01重量%未満であると、高湿度下で帯電性が低下する場合があります、また、50重量%を超えると低湿度下で帯電が過剰になりすぎたり、遊離した疎水化剤が、現像剤の粉体流動性を悪化させる場合がある。

【0064】前記結着樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のエチレン系樹脂、ポリスチレン、 α -ポリメチルステレン等のスチレン系樹脂、ポリメチルメタアクリレート、ポリアクリロニトリル等の（メタ）アクリル系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂及びこれらの共重合樹脂が挙げられる。これらの中でも、トナーとして用いる際の帯電安定性や現像耐久性の観点からスチレン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂とスチレンー（メタ）アクリル系共重合樹脂及びポリエステル樹脂が好ましい。また、低温定着性や画像の耐塩ビ付着性等の観点からポリエステル樹脂がさらに好ましい。

【0065】前記スチレン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂及びこれらの共重合樹脂を構成するモノマーとしては、前記有機微粒子を構成する付加重合系単量体として挙げたモノマーを好ましく用いることができる。しかし、結着樹脂に用いる場合、多量の架橋成分はトナーの発色性を損なう恐れがあるため、架橋成分はモル重量比

で5モル%以下の使用にとどめることが好ましい。前記モノマーを適宜組み合わせで常法により、結着樹脂を製造することができる。

【0066】前記ポリエステル樹脂としては、非晶性ポリエステル樹脂が好ましい。前記非晶性ポリエステル樹脂の場合、結晶性ポリエステル樹脂のように、結晶による光散乱により樹脂自体が白濁してしまうことがない点で有利である。本発明において、前記非晶性ポリエステル樹脂とは、示差走査熱量計（以下「DSC」ということがある）チャートにおいて、T_gに対応した吸熱点の他に、結晶融点に対応した吸熱ピークを示さないポリエステル樹脂を意味する。

【0067】前記ポリエステル樹脂に用いる他のモノマーとしては、前記有機微粒子を構成する重縮合系単量体として挙げたモノマーを好ましく用いることができる。付加重合系単量体の場合と同様に、3価以上の架橋性単量体の使用量は全単量体量の5モル%以下であることが好ましい。

【0068】前記ポリエステル樹脂は、前記のモノマー成分の中から任意の組合せで、例えば、重縮合（化学同人）、高分子実験学（重縮合と重付加：共立出版）やポリエステル樹脂ハンドブック（日刊工業新聞社編）等に記載の従来公知の方法を用いて合成することができ、エステル交換法や直接重縮合法等を単独で、又は組み合わせで用いることができる。

【0069】前記結着樹脂は、スチレン系、アクリル系、ポリエステル系問わず、実質的にテトラヒドロフラン（以下「THF」ということがある。）不溶分を含まないことが好ましい。THF不溶分を含有した場合には耐オフセット性は向上するが、画像の光沢性が損なわれると共に、OHP光透過性が損なわれる場合があるからである。THF不溶分は、樹脂をTHFに10重量%程度の濃度で溶解させ、メンブランフィルター等で濾過し、フィルター残留分を乾燥し重量を測定することで測定することができる。

【0070】前記結着樹脂の分子量としては、スチレン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂及びスチレンー（メタ）アクリル系樹脂では、重量平均分子量（以下「M_w」）と数平均分子量（以下「M_n」）とがある。M_wが30000～100000、M_nが2000～30000であることが好ましく、M_wが35000～80000、M_nが2500～20000であることがより好ましい。ポリエステル樹脂の場合には、M_wが5000～40000、M_nが2000～10000であることが好ましく、M_wが6000～30000、M_nが2500～8000であることがより好ましい。M_w及びM_nが高すぎると最低定着温度が上昇してしまい、低すぎると定着後の画像強度がえられにくくなるからである。また、結着樹脂は、10～50KOH mg/gの酸価を有する

ことが、帯電性の観点から好ましい。

【0071】前記分子量及び分子量分布は、それ自体公知の方法で測定することができるが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（以下「GPC」ということがある。）により測定するのが一般的である。GPC測定は、例えば、GPC装置としてTOYO SODA社製：HLC-802Aを用い、オープン温度40℃、カラム流量毎分1ml、サンプル注入量0.1mlの条件で行うことができ、サンプルの濃度は0.5%で、和光純薬製：GPC用THFを用いて行うことができる。また、検量線の作成は、例えば、TOYO SODA社製：標準ポリスチレン試料を用いて行うことができる。本発明における前記分子量及び分子量分布は、以上のようにして測定したものである。

【0072】前記着色剤としては、特に制限はなく、それ自体公知の着色剤を挙げることができ、目的に応じて適宜選択することができる。前記着色剤としては、例えば、カーボンブラック、ランプブラック、アニリンブルー、ウルトラマリブルー、カルコイルブルー、メチレンブルークロライド、銅フタロシアニン、キノリンイエロー、クロームイエロー、デュボンオイルレッド、オリエントオイルレッド、ローズベンガル、マラカイトグリーンオキサレート、ニグロシン染料、C. I. ピグメントレッド48：1、C. I. ピグメントレッド57：1、C. I. ピグメントレッド81：1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントイエロー97、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントブルー15：1、C. I. ピグメントブルー15：3等が挙げられる。前記着色剤の電子写真用トナーにおける含有量としては、前記結着樹脂100重量部に対して1～30重量部が好ましいが、定着後における画像表面の平滑性を損なわない範囲においてできるだけ多い方が好ましい。着色剤の含有量を多くすると、同じ濃度の画像を得る際、画像の厚みを薄くすることができ、オフセットの防止に有効な点で有利である。なお、前記着色剤の種類に応じて、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、ブラクトナー等が得られる。

【0073】本発明のトナーにおいて、その他の成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択すればよく、例えば、低融点滑剤、帯電制御剤等の内添剤、その他の無機微粒子、その他の有機微粒子等の外添剤等のそれ自体公知の各種添加剤が挙げられる。

【0074】前記低融点滑剤は、一般に耐オフセット性を向上させる目的で用いられるが、具体的には、ワックス、ステアリン酸、アルキル脂肪酸（例えば、モンタン酸等）、脂肪酸金属塩（例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリンさん亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、라우リン酸カルシウム等）、アルキルアルコール系離型剤（例えば、ステアリルアルコール等）等が挙げられ

る。これらの中でも、帯電性制御の容易さの観点から、ワックスが好ましい。

【0075】前記ワックスとしては、例えば、脂肪族炭化水素系ワックス（例えば、分子内に分岐構造を有する低分子ポリエチレン、低分子ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、テトラテトラコンタン、オクタコンタン等）、変性脂肪族炭化水素系ワックス（例えば、特開平9-134035号公報に記載されているような変性ポリエチレン系離型剤等）、カルナバワックス、キャンデリラワックス、ライスワックス、サゾールワックス、脂肪族系ワックス（例えば、モンタン酸エステル等）、脂肪族系ワックスの脱酸物、シリコーン樹脂、ロジン類、等が挙げられる。これらの中でも、融点が、40℃～150℃のものが好ましく、より好ましくは70～110℃のものが好ましい。

【0076】前記ワックスの含有量は、10重量%以下であることが好ましい。ワックスの含有量が多すぎると、カラー定着画像表面や内部のワックスがOHPの投影性を悪化させること、2成分現像剤として用いる時はトナーとキャリアとの摺擦によりワックスがキャリアに移行して現像剤の帯電性能を経時的に変化させること、同様に、1成分現像剤として用いる時はトナーと帯電付与用のブレードとの摺擦によりワックスがブレードに移行して現像剤の帯電性能を経時的に変化させること、ワックスがトナーの流動性を悪化させること等、カラー画質及び信頼性を悪化させる虞がある。

【0077】前記帯電制御剤は、一般に帯電性を向上させる目的で用いられるが、具体的には、サリチル酸金属塩、含金属アゾ化合物、ニグロシンや4級アンモニウム塩等が挙げられる。

【0078】前記その他の無機微粒子は、一般に流動性を向上させる目的で用いられるが、具体的には、シリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、ケイ砂、クレイ、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、塩化セリウム、ベンガラ、酸化クロム、酸化セリウム、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素等を挙げられる。これらの中でも、チタン系微粒子とシリカ微粒子が好ましく、特に疎水化処理された微粒子が好ましい。前記無機微粒子の1次粒子径としては、1～1000nmが好ましく、その添加量としては、トナー100重量部に対して0.01～20重量部が好ましい。

【0079】前記その他の有機微粒子は、一般にクリーニング性及び転写性を向上させる目的で用いられるが、具体的には、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリフッ化ビニリデン等が挙げられる。また、表面をシリコーン系化合物やフッ素系化合物で処理した有機微粒子も好適に用いることができる。

【0080】本発明のトナーは、前記微粒子が分散性よ

く含有しているため、低いガラス転移温度 T_g 及び溶融温度 T_m の結着樹脂を用いても、粉体トナー同士、定着画像と紙、定着画像同士の耐熱ブロッキング性を得ることができ、定着温度の低温化が可能となり、省エネルギーで定着できる。ここでいう耐熱ブロッキング性とは、常温よりやや高い温度にトナーあるいは画像が放置されたとき、例えば、夏の車内、倉庫、で放置されたときに、トナー粒子同士がくっついてしまう、あるいは、積み重ねられた画像が張り付いてしまうという不具合に対しての、性能である。

【0081】従来のトナーでは、ガラス転移温度 T_g が60℃程度以上、かつ溶融温度 T_m が100℃以上の結着樹脂を用いなければ、十分な粉体トナー同士、定着画像と紙、定着画像同士の十分な耐熱ブロッキング性を得ることができなかった。これに対し、前記微粒子を分散性よく含有した本発明のトナーは、低いガラス転移温度及び溶融温度の結着樹脂を用いても、十分な耐熱ブロッキング性が得られる。この理由に関しては、以下のように推測される。

【0082】耐熱ブロッキング性は、まずトナー表面近傍に存在する結着樹脂の低分子が拡散移動し、トナー粒子同士を接着、トナー像と紙あるいはトナー像を接着することから開始するものと思われるが、本発明のトナーでは結着樹脂中に分散された微粒子が結着樹脂の低分子成分の拡散移動を抑制し、耐熱ブロッキングを防いでいると思われる。微粒子が、その周りの溶媒分子の拡散を抑制する、あるいは、束縛するという考えは、別の材料系ではあるが文献に示されており、例えば、微粒子の存在により、微粒子の水系分散体のレオロジー挙動を説明するのに、水和層によって粒子が実際の粒子径よりも大きくなる効果を用いて考察されている。本発明のトナーにおいては、粒子間表面距離は10～50nm程度と非常に近接することから、結着樹脂分子のうちの相当多量の微粒子表面近傍にあるものとなり、これらが分子間相互作用等で粒子に束縛されているため耐熱ブロッキング性が現れると推測している。また、塗料等のアンチブロッキング剤は、前記微粒子よりも大きい1 μ m程度の粒子が有効であり、これは塗膜表面に微少突起を存在させ他のものとの面接触を避け、点接触させるという手法である。しかし、500nm以上の粒子では、トナー粒子同士の耐熱ブロッキング性にあまり効果がなく、また、画像平滑性が上がらないためカラー画像に適さない。

【0083】前記結着樹脂のガラス転移温度 T_g は、40～100℃であることが好ましく、40～85℃であることがより好ましく、50～75℃であることがさらに好ましい。 T_g が40℃より低いと、トナーが熱でブロッキングしやすくなり、 T_g が100℃より高いと定着温度が高くなりすぎてしまう。 T_g は、示差走査熱量計（マックサイエンス社製：DSC3110、熱分析シ

ステム001）を用いて、昇温速度5℃/分の条件で測定することができ、得られたチャートの T_g に相当する吸熱点の低温側の肩の温度を T_g とすることができる。

【0084】前記結着樹脂の溶融温度 T_m は、60～100℃が好ましく、60～90℃がより好ましく、60～80℃がさらに好ましい。 T_m が60℃より低いと、トナーが熱でブロッキングしやすくなり、 T_m が100℃より高いと定着温度が高くなりすぎてしまう。

【0085】さらに、耐熱ブロッキング性の効果を十分に引き出すためには、さらに低融点滑剤を用いるのが好適である。低融点滑剤は定着工程にて画像表面にしみだし、画像表面に数10nmの膜を形成する。この膜は、微粒子により抑制された結着樹脂の低分子の拡散移動をさらにブロックする働きをし、結着樹脂のガラス転移温度 T_g 及び溶融温度 T_m 程度よりやや温度が高くなった厳しい条件下でも良好な耐熱ブロッキング性を付与する。

【0086】前記低融点滑剤としては、前述の耐オフセット性を向上させる目的で用いる低融点滑剤が挙げられる。中でも、融点が100℃以下の低融点滑剤が好ましい。前記低融点滑剤の含有量は、3～10重量%が好ましく、3～7重量%がさらに好ましい。

【0087】前記微粒子は、耐熱ブロッキング性の効果を十分に引き出す観点から、平均粒子径1～300nmの微粒子が好適である。また、さらにトナー粉体の熱保存性を上げることが出来る観点から、前記微粒子は、異なる平均粒子径の微粒子を含むことが好適である。具体的には、微粒子が、平均粒子径30～200nm、好ましくは30～150nmの微粒子と、その他の平均粒子径の微粒子とを含むことが好適である。その他の平均粒子径は、平均粒子径30～200nmの微粒子よりも小さい平均粒子径の微粒子の場合、平均粒子径1～30nm、好ましくは5～30nmの微粒子が好適であり、平均粒子径30～200nmの微粒子よりも大きい平均粒子径の微粒子の場合、平均粒子径200～300nmの微粒子が好適である。

【0088】本発明のトナーは、前記微粒子が分散性よく含有しているため、低いガラス転移温度 T_g 及び溶融温度 T_m の結着樹脂を用いても、粉体トナー同士、定着画像と紙、定着画像同士の耐熱ブロッキング性を得ることができ、さらに低融点滑剤を含有すると、十分な耐熱ブロッキング性を得ることができる。このため前記微粒子に加え、低融点滑剤を含有する本発明のトナーは、オイルレス条件下で定着するトナーにおいても良好な離型性を持ちつつ、定着温度の低温化が図れる。

【0089】オイルレス条件下で定着する場合は、トナーの耐ホットオフセット性のみならず、定着器への耐巻き付き性（トナー層を接着層として紙ごと巻き付く現象を避けること）を確保しなくてはならず、低融点滑剤による離型効果だけでは不十分であって、結着樹脂が、特

定の粘弾性特性を有することが好適である。

【0090】良好な耐巻き付き性を得る結着樹脂の粘弾性特性としては、剥離変形における粘性変形によるエネルギー損失を小さく抑えることが必要であり、即ち結着樹脂のガラス転移温度と結着樹脂の損失弾性率 G'' が $1 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度との間に、結着樹脂の粘弾性における $\tan \delta$ （損失弾性率 G'' ／貯蔵弾性率 G' ）が極小値を有し、且つその極小値が1.2未満であることが好適である。トナーが定着器表面から剥離する変形は、トナーの層の厚みが $10 \mu\text{m}$ 程度で薄いことから、実質のトナーの剥離変形速度は非常に速くなり、粘弾性の温度と時間換算則から、ガラス転移温度後半の温度付近の結着樹脂の粘弾性は、剥離変形に大きく影響する。

【0091】このような粘弾性特性を得るための結着樹脂は、重量平均分子量で、重縮合樹脂であれば、 $15000 \sim 20000$ 程度、ビニル系樹脂であれば、 $40000 \sim 60000$ 程度であって、オイルを用いた定着に適する樹脂の分子量の1.5倍以上に上げる必要が有る。従って、必然的に定着温度が上がってしまう。しかし、前述のとおり、ガラス転移温度及び熔融温度を下げても、良好な耐熱ブロッキング特性が得られるために、この場合でも、低温定着が可能となる。

【0092】本発明のトナーは、それ自体公知の製造方法に従って製造することができる。前記製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜決定することができる。例えば、混練粉碎法、混練冷凍粉碎法、液中乾燥法（特開昭63-25664号公報）、熔融トナーを不溶性液体中で剪断攪拌して微粒子化する方法、結着樹脂と着色剤を溶剤に分散させジェット噴霧により微粒子化する方法、懸濁重合法（特開平5-61239号公報）等が挙げられるが、中でも混練粉碎法が好ましい。混練粉碎法は、結着樹脂と着色剤及びその他の添加剤とを、バンバリー型混練機や二軸型混練機等を用いて熔融混練し、ハンマーミルやジェット式粉碎機等で粉碎を行い、慣性力分級機等で分級を行いトナーを得るものであり、材料効率がよく安価にトナーを製造できるとともに、添加剤を比較的分散性よく内添させることができる点で優れている。この方法によれば、微粒子を凝集させることなくトナー中に分散内添することができる。

【0093】本発明のトナーは、電子写真用現像剤におけるトナーとして好適に用いることができる。本発明の電子写真用現像剤は、少なくとも本発明のトナーを含む1成分系電子写真用現像剤であってもよいし、少なくとも本発明のトナーとキャリアとを含む2成分系の電子写真用現像剤であってもよい。前記キャリアとしては、特に制限はなく、それ自体公知のキャリア、例えば、樹脂被覆キャリア等が好適に挙げられる。前記樹脂被覆キャリアは、芯材の表面に樹脂を被覆してなる。前記芯材としては、例えば、鉄粉、フェライト粉、ニッケル粉等の

磁性を有する粉体等が挙げられる。前記樹脂としては、例えば、フッ素系樹脂、ビニル系樹脂、シリコン系樹脂等が挙げられる。

【0094】本発明の電子写真用現像剤は、目的に応じて、適宜選択した添加剤等を含有していてもよい。例えば、磁性を得る目的で、鉄、フェライト、マグネタイトを始めとする鉄類、ニッケル、コバルト等の強磁性を示す金属、合金又はこれらの金属を含む化合物、磁性材料、磁化可能な材料を含有していてもよい。

【0095】本発明の電子写真用現像剤は、各種画像形成方法に好適に使用することができる。本発明の画像形成方法は、電子写真用現像剤として本発明の電子写真用現像剤を用いる。本発明の画像形成方法は、それ自体公知の画像形成工程、例えば、潜像担体上に潜像を形成する工程、前記潜像を電子写真用現像剤を用いて現像しトナー像を形成する工程、現像されたトナー像を被転写体上に転写する工程、及び被転写体上のトナー像を定着する工程を含むものが挙げられる。現像されたトナー像を被転写体上に転写する工程において、現像されたトナー像をまず中間転写体上に転写し、さらに中間転写体上に転写されたトナー像を被転写体上に転写してもよい。中間転写体はローラ状のものでもよいし、ベルト状のものでもよい。また、転写と定着は同時に行ってもよい。

【0096】本発明の画像形成方法に用いる定着装置は、加熱接触型定着装置が使用でき、例えば、芯金上にゴム弾性層を有し、必要に応じて定着部材表面層を具備した加熱ローラと、芯金上にゴム弾性層を有し、必要に応じて定着部材表面層を具備した加圧ローラとからなる熱ローラ定着装置や、そのローラとローラとの組み合わせを、ローラとベルトとの組み合わせ、ベルトとベルトとの組み合わせに代えた熱ベルト定着装置が使用できる。

【0097】本発明の画像形成方法には、公知の離型剤塗布手段を具備してなる定着装置を使用することができるし、離型剤塗布手段がない、所謂オイルレス定着装置も使用することができる。公知の離型剤塗布手段を具備してなる定着装置を使用する場合、離型剤供給量は、適宜選択すればよいが、 2 mg/A 以下であることが好適である。

【0098】前記ゴム弾性層としては、シリコンゴムやフッ素ゴム等の耐熱性ゴムが用いられ、その厚さは、 $0.1 \sim 3 \text{ mm}$ が好ましく、そのゴム硬度は、60以下が好ましい。前記定着部材が前記弾性層を有すると、被転写体上のトナー画像の凹凸に追従して前記定着部材が変形し、定着後における画像表面の平滑性を向上させることができる点で有利である。前記弾性層の厚みが厚すぎると、前記定着部材の熱容量が大きくなり、前記定着部材を熱するのに長い時間を要する上、その消費エネルギーも増大してしまう点で好ましくない。また、前記弾性層の厚みが薄すぎると、前記定着部材の変形がトナー

画像の凹凸に追従できなくなり、溶融ムラが発生する点、及び剥離に有効な弾性層の歪みが得られない点で好ましくない。

【0099】前記定着部材表面層としては、シリコーンゴム、フッ素ゴム、フッ素ラテックス、フッ素樹脂が用いられる。中でも、耐摩耗性の点でフッ素樹脂が優れている。前記フッ素樹脂としては、PFA（パーフロアルコキシエチルエーテル共重合体）等のテフロン、フッ化ビニリデン等が含有された軟質フッ素樹脂を用いることができる。前記定着部材の基材（コア）には、耐熱性に優れ、変形に対する強度が強く、熱伝導性の良い材質が選択され、ロール型の定着装置の場合には、例えばアルミ、鉄、銅等が選択され、ベルト型の定着装置の場合には、例えばポリイミドフィルム、ステンレス製ベルト等が選択される。

【0100】前記定着部材弾性層及び表面層は、目的に応じて各種の添加剤等を含有していてもよく、例えば、磨耗性向上、抵抗値制御等の目的でカーボンブラックや金属酸化物、SiC等のセラミックス粒子等を含有してもよい。

【0101】前記定着部材には、さらなる離型性向上と耐摩耗性向上のためにシリコーンオイル等の離型剤を塗布してもよい。前記離型剤としては制限はないが耐熱性オイル、例えば、ジメチルシリコーンオイル、フッ素オイル、フロロシリコーンオイルやアミノ変性シリコーンオイル等の変性オイル等の液体離型剤が挙げられる。

【0102】前記被転写体（記録材）としては、例えば、電子写真方式の複写機、プリンター等に使用される普通紙及びOHPシート等が挙げられる。前記被転写体としては、浸透防止の効果を発揮する観点から、特に表面平滑度が、80秒以下のものが好適である。表面平滑度は、JIS P8119にしたがって測定される値である。定着後における画像表面の平滑性をさらに向上させたい場合は、表面ができるだけ平滑であるのものをを用いればよく、例えば、普通紙の表面を樹脂等でコーティングしたコート紙、印刷用のアート紙等が挙げられる。

【0103】図2は、本発明の画像形成方法に好適に用いられる画像形成装置の1例を示す概略構成図である。図2に示す画像形成装置は、感光体11を備え、感光体11の周りには、クリーナー12、帯電器13、露光装置14、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの各現像剤を搭載した現像器15a、15b、15c、15d、及び転写用ロール17を、この順序で配置されている。転写用ロール17の内側には、感光体11に対向するように転写帯電器16を設けてある。また、転写用ロール17の周りには剥離爪18が設けられている。また、転写用ロール17により被転写体21に転写されたトナー像10を定着させる加熱ローラ19と加圧ローラ20からなる一対の熱ロール定着器を備える。

【0104】図2に示す画像形成装置を用いると以下の

ように画像が形成される。帯電器13により帯電させた感光体11を露光装置14により露光して感光体11上に潜像を形成させる。この感光体11上の潜像は現像器15a、15b、15c、15dにて順次に現像されトナー像10を形成させる。現像されたトナー像10は、トナーの摩擦電荷と逆極性のバイアス電荷を転写帯電器16により印加され、被転写体21上に転写される。被転写体21は、転写ロール17の回転に伴い、剥離爪18により転写ロール17から剥がされる。剥離爪18により剥離された被転写体21上のトナー像10は、被転写体21を加熱ローラ19と加圧ローラ20との間を通過させることにより被転写体21上に定着され、画像が形成される。なお、感光体11上のトナー像10を被転写体21に転写した後、感光体11上の残存したトナー像10は、クリーナー12によって除去される。

【0105】図3は、本発明の画像形成方法に好適に用いられる画像形成装置の1例を示す概略構成図である。図3に示す画像形成装置は、図2に示す画像形成装置の転写帯電器16、転写用ロール17、及び剥離爪18の代わりに、ロール状の中間転写体22を設けてあり、中間転写体22の周りに転写帯電器23を備える以外は、図2に示す画像形成装置と同様の構成である。

【0106】図3に示す画像形成装置を用いて以下のように画像が形成される。帯電器13により帯電させた感光体11を露光装置14により露光して感光体11上に潜像を形成させる。この感光体11上の潜像は現像器15a、15b、15c、15dにて順次に現像されトナー像10を形成させる。現像されたトナー像10はロール状の中間転写体22上に転写される。ロール状の中間転写体22上のトナー像10は、トナーの摩擦電荷と逆極性のバイアス電荷を転写帯電器23により印加され、被転写体21上に転写される。被転写体21上のトナー像10は、被転写体21を加熱ローラ19と加圧ローラ20との間を通過させることにより被転写体21上に定着され、画像が形成される。なお、感光体11上のトナー像10を被転写体21に転写した後、感光体11上の残存したトナー像10は、クリーナー12によって除去される。

【0107】図4は、本発明の画像形成方法に好適に用いられる画像形成装置の1例を示す概略構成図である。図4に示す画像形成装置は、感光体31を備え、感光体31の周りに、クリーナー32、帯電器33、露光装置34、現像器35、及び転写帯電器36を、この順序で配置した現像ユニット37a、37b、37c、37dを備える。現像ユニット37a、37b、37c、37dの現像器35にはシアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの各現像剤が搭載されている。現像ユニット37a、37b、37c、37dの感光体31と転写帯電器36の間にはベルト状の中間転写体38を介している。ベルト状の中間転写体38は、発熱体39が内蔵されて

いる加熱支軸ローラ 40 と支軸ローラ 41 とで張架されている。加熱支軸ローラ 40 は、ベルト状の中間転写体 38 を介して加圧ローラ 42 で圧接されている。

【0108】図 4 に示す画像形成装置を用いて以下のように画像が形成される。帯電器 33 により帯電させた感光体 31 を露光装置 34 により露光して感光体 31 上に潜像を形成させる。この感光体 31 上の潜像は現像器 35 にて現像されトナー像 10 を形成させる。現像されたトナー像 10 は、トナーの摩擦電荷と逆極性のバイアス電荷を転写帯電器 36 により印加され、ベルト状の中間転写体 38 上に転写される。感光体 31 上のトナー像 10 をベルト状の中間転写体 38 上に転写した後、感光体 31 上の残存したトナー像 10 は、クリーナー 32 によって除去される。この一連の操作を現像ユニット 37a、37b、37c、37d で順次行われる。加熱ローラ 40 は、現像ユニット 37a、37b、37c、37d により転写されたベルト状の中間転写体 38 上のトナー像 10 が加熱支軸ローラ 40 の方向に進むように回転している。ベルト状の中間転写体 38 上のトナー像 10 は、加熱支軸ローラ 40 近づくにつれ、徐々に加熱され、加熱支軸ローラ 40 の位置に達した時点で溶融する。ベルト状の中間転写体 38 上の溶融したトナー像 10 を、加熱支軸ローラ 40 とベルト状の中間転写体 38 を介して圧接されている加圧ローラ 42 との間に通過させる際、被転写体 43 を挿入し、被転写体 43 上にトナー像 10 を転写すると同時に定着させ、画像を形成する。

【0109】図 4 に示す、ベルト状の中間転写体を用い、転写と定着と同時に行う画像形成装置のような、トナーを被転写体上に転写する熱転写方式においても、本発明のトナーは好適に使用できる。これは、低い圧力で加熱時間が長かつ搬送が行われる熱転写方式において、本発明のトナーが変形に対して降伏値を持ち、画像のずれを防ぐためである。

【0110】

【実施例】以下、本発明の実施例及び比較例について説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

(ポリエステル樹脂 PESa の合成例) 攪拌機、温度計、コンデenser、及び窒素ガス導入管を備えた反応容器中に、テレフタル酸 99.7 重量部 (0.60 モル) と、イソフタル酸 66.5 重量部 (0.39 モル) と、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 211.3 重量部 (0.65 モル) と、エチレングリコール 24.2 重量部と、触媒としてジブチルスズオキサイド 2.0 重量部 (0.008 モル) とを加え混合溶液を得た。反応容器内を乾燥窒素ガスで置換した後、混合溶液を窒素ガス気流下約 200℃ で約 5 時間攪拌反応させ、さらに約 240℃ に昇温し約 3 時間攪拌反応させた。攪拌反応後、反応容器内を 10.0 mmHg まで減圧し、混合溶液を減圧下で約 0.2 時間攪拌反応させて、無色

透明な非晶性のポリエステル樹脂 PESa を得た。PESa の物性値は、表 1 に示す。

【0111】(ポリエステル樹脂 PESb の合成例) 攪拌機、温度計、コンデenser、及び窒素ガス導入管を備えた反応容器中に、テレフタル酸 99.7 重量部 (0.60 モル) と、イソフタル酸 66.5 重量部 (0.39 モル) と、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 146.3 重量部 (0.45 モル) と、2,2-ジエチルー 1,3-プロパンジオール 19.83 重量部 (0.15 モル) と、エチレングリコール 27.9 重量部 (0.45 モル) と、触媒としてジブチルスズオキサイド 2.2 重量部 (0.009 モル) とを加え混合溶液を得た。反応容器内を乾燥窒素ガスで置換した後、混合溶液を窒素ガス気流下約 190℃ で約 6 時間攪拌反応させ、さらに約 240℃ に昇温し約 3 時間攪拌反応させた。攪拌反応後、反応容器内を 10.0 mmHg まで減圧し、混合溶液を減圧下で約 0.2 時間攪拌反応させて、淡黄色透明な非晶性のポリエステル樹脂 PESb を得た。PESb の物性値は、表 1 に示す。

【0112】(ポリエステル樹脂 PESc の合成例) 攪拌機、温度計、コンデenser、及び窒素ガス導入管を備えた反応容器中に、テレフタル酸 99.7 重量部 (0.60 モル) と、イソフタル酸 66.5 重量部 (0.39 モル) と、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 146.3 重量部 (0.45 モル) と、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物 237.7 重量部 (0.69 モル) と、2,2-ジエチルー 1,3-プロパンジオール 19.83 重量部 (0.15 モル) と、チタン (IV) テトラブトキシサイドモノマー 2.0 重量部 (0.006 モル) とを加え混合溶液を得た。反応容器内を乾燥窒素ガスで置換した後、混合溶液を窒素ガス気流下約 180℃ で約 5 時間攪拌反応させ、さらに約 200℃ に昇温し約 1 時間攪拌反応させた。攪拌反応後、窒素ガス気流下で、混合溶液を約 120℃ まで低下させて、酢酸エチルと n-ヘキサンとを展開溶媒としたシリカ薄層クロマトグラフィー (以下、TLC ということがある。) を用いて、未反応のビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物が残留していないことを確認した。混合溶液にエチレングリコール 124.0 重量部 (2.00 モル) とチタン (IV) テトラブトキシサイドモノマー 1.0 重量部 (0.003 モル) とを加え、この混合溶液を窒素ガス気流下約 180℃ で約 3 時間攪拌反応させ、さらに約 200℃ に昇温し約 1 時間攪拌反応させた。攪拌反応後、窒素ガス気流下で、混合溶液を約 120℃ まで低下させて、酢酸エチルと n-ヘキサンとを展開溶媒とした TLC を用いて、未反応の酸成分が残留していないことを確認した。次に反応容器内を 0.8 mmHg まで減圧し、混合溶液から余剰モノマーを除去しながら、10℃/5 分の割合で 240℃ まで昇温し、約 2.5 時間反応させて、淡黄色透明な非晶性の

ポリエステル樹脂PEScを得た。PEScの物性値は、表1に示す。

【0113】（ポリエステル樹脂PESdの合成例）ポリエステル樹脂PESaにおいて、用いる化合物を、テレフタル酸108.0重量部（0.65モル）、ドデセニルコハク酸無水物71.9重量部（0.27モル）トリメリット酸無水物15.4重量部（0.08モル）ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物97.5重量部（0.30モル）、エチレングリコール1.86重量部（0.03モル）、及び触媒としてジブチルスズオキサイド2.0重量部（0.008モル）に代え、さらに反応時間及び温度を代えた以外はポリエステル樹脂PESaと同様にして淡黄色透明な非晶性のポリエステル樹脂PESdを得た。PESdの物性値は、表1に示す。

【0114】（ポリエステル樹脂PESeの合成例）ポリエステル樹脂PESb70重量部とポリエステル樹脂PESc30重量部とを、パンバリー混練機で熔融混練

しポリエステル樹脂PESeを得た。PESeの物性値は、表1に示す。

【0115】（スチレン-アクリル共重合樹脂STAfの合成例）容器内を乾燥窒素ガスで置換した反応容器中に、溶媒として十分に水分を除去したTHF780重量部と、モノマーとしてスチレン277.7重量部（2.67モル）と、n-ブチルアクリレート73.0重量部（0.57モル）と、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル3.8重量部（0.023モル）とを加えの混合溶液を得た。混合溶液を約60℃に昇温し約60時間攪拌反応させた。反応終了後、混合溶液を約7000重量部のメタノール中に攪拌しながらゆっくりと滴下し沈殿物を得た。さらに沈殿物を濾過後、約40℃で真空乾燥して無色透明な非晶性のスチレン-アクリル共重合樹脂STAfを得た。STAfの物性値を表1に示す。

【0116】

【表1】

樹脂	Mw (×1000)	Mn (×1000)	Tg	tan(δ)min を示す温度	tan(δ)min	G''が10 ⁴ Pa.s となる温度
PESa	9.5	4.8	67.1℃	76.5℃	1.48	97.5℃
PESb	8.5	3.5	50.5℃	60℃	1.65	75.2℃
PESc	30.0	15.0	60℃	75℃	0.80	135.5℃
PESd	37.5	5.5	65℃	78℃	1.25	115℃
PESe	18.0	5.2	54℃	64℃	1.00	100℃
STAf	18.5	9.0	50.7℃	63℃	1.35	80℃

tan(δ)min: 樹脂の粘弾性におけるtanδの極小値

G'': 樹脂の損失弾性率G''

【0117】（架橋粒子水分散液P1の製造例）複数の攪拌翼を有する攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素導入管を備えた反応容器中に、イオン交換水920重量部を加え、反応容器内を十分に窒素置換した。反応容器中に、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム16重量部と、スチレンモノマー70重量部、アクリル酸モノマー15重量部、及びジビニルベンゼンモノマー20重量部の混合物と、過硫酸ナトリウム1.5重量部とを加えて、十分に攪拌して混合溶液を得た。混合溶液を250rpm程度で攪拌しながら、約80℃で約5時間攪拌反応させた。攪拌反応後、混合溶液を冷却し、孔径8μm、2μm、1μm、0.8μm、0.6μm、0.45μm、0.2μm、0.1μmのフィルターを順次用いて吸引ろ過して粗粉を除去した。ろ過液を、セラミックフィルターを具備した限外濾過装置（日本ガイシ社製）を用いて、約50リットルのイオン交換水で限外濾

過して、最終的に固形分濃度を25重量%に調節して、架橋粒子水分散液P1を得た。P1は、ほぼ球形粒子であり、平均粒子径は約0.067μmであった。なお、粒子の平均粒子径は、分散液の一部を凍結乾燥して得られた乾燥粒子を透過電子顕微鏡（TEM）により観察・写真撮影して、写真から任意の500個の粒子径を測定して、その平均値を取ることで得られた値である。

【0118】（架橋粒子水分散液P2～P6の製造例）ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの量と、粗粉除去用のフィルターを適宜変更した以外は、架橋粒子水分散液P1と同様にして、ほぼ球形粒子であり、表2に示す平均粒子径の架橋粒子水分散液P2～P6をそれぞれ得た。

【0119】

【表2】

架橋粒子	P1	P2	P3	P4	P5	P6
平均粒子径	67nm	81nm	150nm	266nm	340nm	630nm

【0120】（メルトフラッシング処理した微粒子の樹脂分散体の製造例）結着樹脂（70重量部）と、架橋粒

子水分散液（120重量部）とを、容積3リットルの加圧ニーダーで溶融・混練して水分を除去し、微粒子含有

量 30 重量%のメルトフラッシング処理された粒子分散樹脂を得た。メルトフラッシング処理の手順は、詳しくは以下の通りである。まず、ニーダーに、結着樹脂（50 重量部）と架橋粒子水分散液（50 重量部）とを加え、ローターを 30 rpm で回転させて、徐々に 105 °C に加熱し、約 45 分間溶融・混練して水分を除去した。次に、ニーダー温度を 90 °C に下げた後、結着樹脂（10 重量部）と架橋粒子水分散液（40 重量部）とを加え、徐々に 105 °C まで加熱し、約 30 分間溶融・混練した。残りの結着樹脂（10 重量部）と架橋粒子水分散液（40 重量部）とを、同様の操作で加え溶融・混練し、さらに 120 °C で約 10 分間溶融・混練した。冷却後ニーダーから取り出し、数ミリ程度まで粗粉碎した後、パンバリー型混練機で、120 rpm で約 10 分間溶融・混練してメルトフラッシング処理をされた微粒子の樹脂分散体を得た。メルトフラッシング処理により得られた微粒子の樹脂分散体を、一辺が約 0.5 cm の大きさに碎き、その破面の一つを常法に従って走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、樹脂中で粒子が非常に均一に分散されており、粒子の凝集体は観察されなかった。なお、実施例及び比較例で用いた、結着樹脂と架橋粒子水分散液との組み合わせはトナーの組成と共に表 4～5 に示す。また、表中、メルトフラッシング処理は「MFB」と示す。

【0121】（メルトブレンド処理 1 された微粒子の樹脂分散体の製造例）架橋粒子水分散液を凍結乾燥し、乾燥後、ミルで解砕し乾燥粒子を得た。結着樹脂と乾燥粒子とを（重量比（樹脂：粒子）＝7：3）、東洋精機社製小型 2 軸押し出し機を用いて、90 °C～150 °C で 10 回加熱溶融・混練し、ミルで粉碎し、メルトブレンド処理 1 された微粒子の樹脂分散体を得た。実施例及び比較例で用いた、結着樹脂と架橋粒子水分散液との組み合わせはトナーの組成と共に表 4～5 に示す。また、表中、メルトブレンド処理 1 は「EX1」と示す。

【0122】（メルトブレンド処理 2 された微粒子の樹脂分散体の製造例）架橋粒子水分散液を凍結乾燥し、乾燥後、ミルで解砕し乾燥粒子を得た。結着樹脂と乾燥粒子とを（重量比（樹脂：粒子）＝7：3）、東洋精機社製小型 2 軸押し出し機を用いて、90 °C～150 °C で 1 回加熱溶融・混練し、ミルで粉碎し、メルトブレンド処理 2 された微粒子の樹脂分散体を得た。実施例及び比較

例で用いた、結着樹脂と架橋粒子水分散液との組み合わせはトナーの組成と共に表 4～5 に示す。また、表中、メルトブレンド処理 2 は「EX2」と示す。

【0123】（無機粒子 S1～S4）表 3 に示す平均粒子径の粒子（日本アエロジル社製）を無機粒子 S1～S4 として用いる。

【0124】

【表 3】

無機微粒子	S1	S2	S3	S4
商品名	R976	R805	R972	RX50
平均粒子径	7nm	12nm	16nm	40nm

【0125】（樹脂コート処理された微粒子の樹脂分散体の製造例）結着樹脂（1000 g）を THF（2000 ml）に溶解させて、樹脂溶液を得た。樹脂溶液に、無機粒子を、投入、分散させ、1 時間攪拌した。攪拌後、減圧下 45 °C で THF を蒸発させ、結着樹脂でコートされた無機微粒子の乾固物を得た。乾固物をミルで解砕し、樹脂コート処理された微粒子の樹脂分散体を得た。実施例及び比較例で用いた、結着樹脂と無機微粒子との組み合わせはトナーの組成と共に表 4 に示す。また、表中、樹脂コート処理は「PCS」と示す。

【0126】〔実施例 1～14〕表 4 示す組成に従い、結着樹脂と、微粒子の樹脂分散体と、フラッシング処理されたシアン顔料「シアニンブルー 4933M」（大日精化工業（株）製）の樹脂分散体（顔料分 30 重量%）と、必要に応じてワックスとを、BR 型パンバリー型混練機（神戸製鋼社製）で、回転数 120 rpm で約 15 分間溶融・混練した。混練物を圧延ロールで厚さ 1 cm 程度の板状に成形した後、フィッツミル型粉碎機で数ミリ程度まで粗粉碎、IDS 型粉碎機で微粉碎、及びエルボー型分級機で分級を順次行い、粒子含有量 10 重量%、顔料含有量 4%、体積平均粒子径 $d(50) = 6.9 \mu\text{m}$ のシアントナーを得た。得られたシアントナーに疎水性シリカ粉末（「R972」日本アエロジル社製）を 3 重量%、ヘンシェルミキサーで外添混合して実施例 1～14 のシアントナーをそれぞれ得た。なお、シアントナーの粒度分布はコールターカウンター TA-II 型（コールター社製）で測定した。

【0127】

【表 4】

	トナー組成							トナー中の	
	シアニン顔料 (含有量)	ワックス		結着樹脂 (種類)	微粒子の樹脂分散体			微粒子の含有量	
		種類	含有量		分散処理法	微粒子/粒子径	結着樹脂	体積分率	重量
実施例1	4重量%	無し	—	PESa	MFB	P1/67nm	PESa	21.6%	20%
実施例2	4重量%	無し	—	PESa	EX1	P1/67nm	PESa	21.6%	20%
実施例3	4重量%	無し	—	PESa	MFB	P4/266nm	PESa	26.8%	25%
実施例4	4重量%	無し	—	PESa	PCS	S4/40nm	PESa	12.1%	20%
実施例5	4重量%	無し	—	PESa	PCS	S1/7nm	PESa	8.4%	11%
実施例6	4重量%	無し	—	PESa	PCS	S3/16nm	PESa	8.4%	11%
実施例7	4重量%	無し	—	PESa	MFB	P2/81nm	PESa	21.6%	20%
実施例8	4重量%	カルナバ	4重量%	PESb	EX1	P2/81nm	PESb	28.8%	25%
実施例9	4重量%	カルナバ	4重量%	PESb	MFB	P3/150nm	PESb	16.2%	15%
実施例10	4重量%	カルナバ	4重量%	PESb	MFB	P1/67nm	PESb	10.8%	10%
					PCS	S3/16nm	PESb	5.8%	10%
実施例11	4重量%	テトララコンタ	6重量%	STAf	MFB	P1/67nm	STAf	21.6%	20%
実施例12	4重量%	カルナバ	4重量%	PESe	PCS	S1/7nm	PESe	8.9%	15%
実施例13	4重量%	カルナバ	4重量%	PESe	PCS	S2/12nm	PESe	12.0%	20%
実施例14	4重量%	カルナバ	4重量%	PESe	MFB	P2/81nm	PESe	5.5%	5%
					PCS	S3/16nm	PESe	12.0%	20%

シアニン顔料：フラッシング処理されたシアニン顔料「シアニンブルー4933M」(大日精化工業(株)製)の樹脂分散体(顔料分30重量%)

カルナバ：東亜化成社製(融点83℃)

テトララコンタ：Lancaster社製(融点88℃)

MFB：メルトフラッシング処理

EX1：メルトブレンド処理1

PCS：樹脂コート処理

【0128】〔比較例1、3、7、8、9〕微粒子の樹脂分散体を用いない以外は、表5に示す組成に従い、実施例1と同様に操作して比較例1、3、7、8、9のシアントナーを得た。

【0129】〔比較例2、4、5〕表5に示す組成に従い、実施例1と同様に操作して比較例2、4、5のシアントナーを得た。

【0130】〔比較例6〕微粒子の樹脂分散体として、予め微粒子の樹脂分散処理を行うことなく、直接微粒子(架橋粒子分散液P6)を添加すること以外は、表5に示す組成に従い、実施例1と同様に操作して比較例6のシアントナーを得た。

【0131】

〔表5〕

	トナー組成							トナー中の	
	シアニン顔料 (含有量)	ワックス		結着樹脂 (種類)	微粒子の樹脂分散体			微粒子の含有量	
		種類	含有量		分散処理法	微粒子/粒子径	結着樹脂	体積分率	重量
比較例1	4重量%	無し	—	PESa	—	—	—	—	—
比較例2	4重量%	無し	—	PESa	EX2	P1/67nm	PESa	21.6%	20%
比較例3	4重量%	無し	—	PESd	—	—	—	—	—
比較例4	4重量%	無し	—	PESa	EX2	P5/340nm	PESa	21.6%	20%
比較例5	4重量%	無し	—	PESa	EX2	S4/40nm	PESa	12.1%	20%
比較例6	4重量%	無し	—	PESa	無し	P6/630nm	PESa	57.0%	55%
比較例7	4重量%	カルナバ	4重量%	PESb	—	—	—	—	—
比較例8	4重量%	カルナバ	4重量%	PESe	—	—	—	—	—
比較例9	4重量%	カルナバ	4重量%	PESb	—	—	—	—	—

シアニン顔料：フラッシング処理されたシアニン顔料「シアニンブルー4933M」(大日精化工業(株)製)の樹脂分散体(顔料分30重量%)

カルナバ：東亜化成社製(融点83℃)

EX2：メルトブレンド処理2

【0132】＜評価1＞得られた実施例1～14及び比較例1～9のシアントナーについて、それぞれ、微粒子の分散状態、トナーの粘弾性特性を評価した。評価方法は以下の通りである。結果を表6～8に示す。

【0133】(微粒子の分散状態) トナーを2液型エポキシ系包埋剤中に包埋し、液体窒素で冷却した後、ダイヤモンドナイフを装着したマイクロトームで厚さ約80μmの超薄切片を作製して走査型電子顕微鏡(FESEM)で観察し写真撮影した。写真撮影は無作為に抽出し

たトナー粒子50個に対して30000倍の倍率で行った。その写真から最大長で粒子径1.0μm以上の凝集体を含有したトナー粒子の個数を数え、微粒子の分散状態を評価した。評価は、分散状態のより良いものを◎、良いものを○、悪いものを×とした。なお、表6～8中にはトナー粒子50個中に存在する、粒子径1.0μm以上の凝集体を含有したトナー粒子の個数も示す。

【0134】(トナーの粘弾性特性の測定) トナーの粘弾性特性は、以下のように測定した。測定装置は、レオ

メーター「RDA2 (RHIOSシステムver. 4.3)」(レオメトリック社製)を用い、また、測定用プレートは頂角 0.1rad 、直径 25mm のコーンandプレートを用いた。まず、トナー約 0.5g を、測定温度に加熱したホットプレート上で、スパチュラー等を用いて熔融させ、直径約 25mm に成型して測定用サンプルを得た。この操作は $90\sim120$ 秒程度で行った。レイメーターをレオロジー測定可能な温度で安定させ、さらに測定温度よりも 20°C 高い温度に設定した1分後に、得られた測定用サンプルを、プレート上の中央付近に乗せて、スパチュラー等で下側のプレートに押し付けるように押し付けた。次にレオメーターの設定温度を測定温度に変えて、測定用サンプルとプレートとの間に空気が入らないように注意しながら、上のコーンプレートを徐々に下げて、測定用サンプルに圧力を加えながら、プレートギャップを 0.05mm にして、プレートからはみ出した測定用サンプルを取り除き、測定用サンプルとプレートとの壁面に段差ができないように調整した。最後に温度を安定させるために測定用サンプルを15分間放置した。この一連の操作は、セティング開始から温度が安定するまで40以内で行う必要がある。温度が安定した後、以下の測定(測定(1)、(2))を連続して行った。なお、測定(2)、(1)の順で測定を行った。

【0135】測定(1)：トナーの動的複素弾性率 G^* (歪み率100%、周波数 10rad/sec)の測定。

測定周波数を 10rad/sec に固定し、測定温度を保持しながら、歪み率を1.0%~100%に変化させ、測定点の数を10(1桁間の測定点の数は5点)で歪み率依存性を測定し、トナーの動的複素弾性率 G^* (歪み率100%、周波数 10rad/sec)を求めた。

【0136】測定(2)：トナーの動的複素弾性率 G^* (歪み率10%)の周波数依存性 $G^*(100\text{rad/sec})/G^*(1\text{rad/sec})$ の測定
測定歪み率を10%にて固定し、周波数を $0.1\sim400\text{rad/sec}$ を変化させ、測定点の数を20(1桁間の測定点の数は5点)で周波数依存性を測定し、トナーの動的複素弾性率 G^* (歪み率10%)の周波数依存性 $G^*(100\text{rad/sec})/G^*(1\text{rad/sec})$ を求めた。表中には周波数依存性 $(100\text{rad/sec})/G^*(1\text{rad/sec})$ は、「 $G^*(100)/G^*(1)$ 」と示す。

【0137】測定(1)、(2)は、各々トナーで用いた結着樹脂の動的複素弾性率 G^* (歪み率100%、周波数 10rad/sec)が 1000Pa となる温度で行った。この温度は、各々トナーで用いた結着樹脂を用いて、測定(1)の温度を変えて測定し決定した。

【0138】また、結着樹脂の動的複素弾性率 G^* (歪

み率100%、周波数 10rad/sec)が 1000Pa となる温度にて測定される、トナーの粘弾性における $\tan\delta$ (損失弾性率 G'' /貯蔵弾性率 G')も表6~8に示す。

【0139】<評価2>得られた実施例1~11及び比較例1~7のシアントナーをそれぞれ用いて、画像出力(画像出力1)、微少オイル供給定着(定着方法1)を行い定着画像を得た。定着特性、光沢度、発色性、ホットオフセット、微少オイル供給定着の剥離性、トナーの熱保存性、画像の熱保存性の評価を行った。以下に、画像出力(定着出力1)、微少オイル供給定着(定着方法1)、各評価の方法を示す。結果は表6~7に示す。

【0140】(画像出力1)トナー8重量部とキャリア100重量部とを混合して現像剤を調整した。キャリアは樹脂被覆型キャリアであり、アミノ基含有ビニルポリマーとフッカアルキル基含有ビニルポリマーの混合体をフェライトコアに被覆したキャリアである。調整された現像剤を、定着器を取り外したカラー複写機(「A-color935」富士ゼロックス社製)の現像器にセットし未定着画像を出力した。出力画像は $50\text{mm}\times50\text{mm}$ の大きさのベタ画像で、画像トナー量は 1cm^2 当たり 0.65mg とした。用紙は、「L紙」(表面平滑度41秒)(富士ゼロックスオフィスサプライ社製)を用いた。「L紙」は従来白黒複写機で数多く使用されているものである。

【0141】(定着方法1)定着は、カラー複写機(「A-color935」富士ゼロックス社製)から取り外した定着器を、定着器のロール温度を可変できるように改造して使用した。定着器の用紙搬送速度は毎秒 160mm とした。定着器には、A-color用フューザーオイル(シリコンオイル)を塗布してオフセットが発生しないように留意した。シリコンオイルの塗布は、ヒートロールにオイル含浸ロールを取り付けることにより行い、ブレードによって塗布量を制御した。シリコンオイルの塗布量はA4紙1枚当たり 2.0mg ($5.1\times10^{-3}\text{mg/cm}^2$)とした。シリコンオイル塗布量の測定は、定着器に白紙を通紙し、そのオイルの付着した白紙をソックスレー抽出器で、溶媒としてヘキサンを用いてオイルを抽出し、原子吸光分析装置にてオイル量を定量した。その定着器を用いて、トナーの未定着画像を定着器の温度を 120°C から 220°C まで 5°C づつ適宜変えて定着し定着画像を得た。

【0142】(定着特性の評価)定着画像を目視評価し、トナーが十分に溶けていないことに伴う画像劣化(以下、「濃度ムラ」という)の消失温度と、浸透現象に伴う画質劣化(以下、「浸透ムラ」という)の発生温度を決定した。画質上、濃度ムラは文字どおり濃度のムラとして観測され、極低温から発生し定着温度を上昇させるにつれて消失する。一方、浸透ムラはベタ画像中に白く光る斑点のように観測され、定着温度を上昇させる

につれて発生し悪化する。比較例1のシアントナーを用いた場合の濃度ムラの消失温度及び浸透ムラの発生温度に対応した画像を基準画像として、その他の各トナーの定着画像と比較して、基準画像と同様の画像の濃度ムラが消失もしくは浸透ムラが発生した温度をそれぞれ決定した。濃度ムラが消失した最低の温度が最低定着温度であり、浸透ムラが発生した温度がしみ込み開始温度である。また、しみ込みラティチュードは、しみ込み開始温度から最低定着温度までの温度範囲であり、即ち浸透現象が発生していない画像が得られる温度範囲である。しみ込みラティチュードの評価基準は、温度範囲が25℃以上のものを○、15を超え25℃未満のものを△、15℃以下ものを×とした。

【0143】（光沢度の評価）最低定着温度で得られた定着画像の光沢度（グロス値）を、グロスメーター（「GM-26D」村上色彩技術研究所（株）製）を用い、画像への入射光角度を75度とする条件で測定した。

【0144】（発色性の評価）発色性の評価は、グロス値が15以上であれば発色性に問題はないため○とし、グロス値が15未満であると濃度不足が顕著になってしまいうため×とした。

【0145】（ホットオフセットの評価）ホットオフセットは、定着温度を順次上げて定着し、目視で画像汚れの発生を確認できた温度を、ホットオフセット温度として評価した。画像汚れは、定着温度を上げて定着した際、トナー画像が凝集破壊して定着器表面に移行するため、被転写体の定着器2周目の位置に発生するものである。

【0146】（微少オイル供給定着の剥離性の評価）画

像出力1、定着方法1において、出力画像50mm×270mmの大きさで、画像トナー量1cm²当たり2.0mgの用紙先端に位置するベタ画像を5℃おきに定着した。この時、トナー付着による用紙と定着ロールとの剥離性について評価した。評価は、用紙が定着ロールに巻き付くことなく剥離可能な温度範囲が30℃以上であった場合○とし、0℃以上30℃未満であった場合×とした。

【0147】（トナーの熱保存性（耐熱ブロッキング性）の評価）トナー5gを40℃、50%RHのチャンバーに17時間放置した。室温にもどした後、トナー2gを目開き45μmのメッシュに投入し、一定の条件で振動させた。メッシュ上に残ったトナーの重量を測定し、仕込み量に対する重量比を算出した。この数値をトナーの耐熱ブロッキング指数とした。評価基準は、耐熱ブロッキング指数が3%以下のとき◎、3%を超え5%以下のとき○、5を超え10%以下のとき△、10%を超えたのときを×とした。

【0148】（画像の熱保存性（定着画像ドキュメントオフセット）の評価）定着画像の画像同士を重ねあわせて、50g/cm²の荷重をかけて、温度55℃、湿度60%の環境チャンバー内に7日間放置して、画像のオフセットを評価した。評価基準は、まったく力を加えずに剥離できたものと剥離させるのに力を加えても画像劣化の無かったものを◎、剥離させた時に画像劣化（画像の転移）のなかったものを○、剥離させた時に画像劣化（画像の転移）が発生したもののうち、紙まではちぎれなかったものを△、紙まではちぎれたものを×とした。

【0149】

【表6】

	トナーの物性					トナーの性能									
	微粒子の分散状態		トナーの粘弾性			しみ込みラティチュード					発色性	外れ外れ	剥離性	トナーの熱保存性	画像の熱保存性
			G*(Pa)	G*(100)/G*(1)	tan δ	最低定着温度	グロス値	しみ込み開始温度	ラティチュード						
										評価					
	個数	評価													
実施例1	10/50	◎	8500	2.5	3.1	140℃	33	195℃	55℃	○	○	200℃	○	◎	◎
実施例2	20/50	○	6500	4.1	4.5	140℃	32	185℃	45℃	○	○	195℃	○	◎	◎
実施例3	9/50	◎	8100	4.0	4.5	145℃	23	190℃	45℃	○	○	200℃	○	◎	◎
実施例4	3/50	◎	5000	6.6	6.6	140℃	33	175℃	35℃	○	○	195℃	○	◎	○
実施例5	4/50	◎	3800	8.8	2.9	140℃	35	170℃	30℃	○	○	190℃	○	◎	○
実施例6	2/50	◎	2800	18.0	5.1	140℃	38	185℃	25℃	○	○	185℃	○	○	○
実施例7	8/50	◎	9300	2.6	3.4	140℃	31	195℃	55℃	○	○	205℃	○	◎	◎
実施例8	16/50	○	9000	3.0	3.5	125℃	22	170℃	45℃	○	○	180℃	○	◎	○
実施例9	6/50	◎	7500	5.0	4.0	120℃	33	185℃	45℃	○	○	180℃	○	◎	○
実施例10	8/50	◎	7000	3.9	3.8	120℃	30	185℃	45℃	○	○	180℃	○	◎	○
実施例11	7/50	◎	8500	2.7	4.0	125℃	35	170℃	45℃	○	○	175℃	○	○	○

【0150】

【表7】

	トナーの物性					トナーの性能									
	微粒子の分散状態		トナーの粘弾性			しみ込みラティチュード					発色性	ネットワット温度	剥離性	トナーの熱保存性	画像の熱保存性
			G*(Pa)	G*(100)/G*(1)	tan δ	最低定着温度	グロス値	しみ込み開始温度	ラティチュード						
										評価					
比較例1	—	—	1000	350.0	9.0	140℃	36	155℃	15℃	×	○	185℃	○	○	○
比較例2	30/50	×	2500	8.0	6.5	150℃	27	165℃	15℃	×	○	185℃	○	○	○
比較例3	—	—	1000	150.0	2.0	155℃	30	170℃	20℃	△	○	185℃	○	○	○
比較例4	35/50	×	2800	11.0	8.0	150℃	30	165℃	15℃	×	○	180℃	○	○	○
比較例5	33/50	×	2800	7.5	7.5	145℃	34	160℃	15℃	×	○	190℃	○	○	○
比較例6	38/20	×	90000	1.5	1.0	200℃	5	—	—	—	×	—	—	—	—
比較例7	—	—	1000	300.0	10.0	120℃	37	135℃	15℃	×	○	165℃	○	×	×

【0151】＜評価3＞得られた実施例12～14及び比較例8～9のシアントナーをそれぞれ用いて、画像出力（画像出力2）、オイルレス定着（定着方法2）を行い定着画像を得た。オイルレス定着画像の剥離性を評価した。また、定着特性、光沢度、発色性、ホットオフセット、トナーの熱保存性、画像の熱保存性も評価1と同様に評価した。以下に画像出力（画像出力2）、オイルレス定着（定着方法2）、及び評価の方法を示す。結果を表8に示す。

（画像出力2）画像出力1と同様に未定着画像を出力した。

（定着方法2）定着器の定着ロールの表面材料を、テフロンチューブに替え、且つ、シリコンオイルの塗布量

を0とした以外は、定着方法1と同様にして定着画像を得た。

【0152】（オイルレス定着画像の剥離性の評価）画像出力2、定着方法2において、出力画像50mm×270mmの大きさで、画像トナー量1cm²当たり2.0mgの用紙先端に位置するベタ画像を5℃おきに定着した。この時、トナー付着による用紙と定着ロールとの剥離性について評価した。評価は、用紙が定着ロールに巻き付くことなく剥離可能な温度範囲が30℃以上であった場合○とし、0℃以上30℃未満であった場合×とした。

【0153】

【表8】

	トナーの物性					トナーの性能									
	微粒子の分散状態		トナーの粘弾性			しみ込みラティチュード				発色性	ネットワット	剥離性	トナーの熱保存性	画像の熱保存性	
			G*(Pa)	G*(100)/G*(1)	tanδ	最低定着温度	グロス値	しみ込み開始温度	ラティチュード*						
															評価
実施例12	3/50	◎	5000	5.0	2.0	140℃	29	170℃	30℃	○	○	200℃	○	○	○
実施例13	2/50	◎	18000	5.8	1.8	145℃	27	185℃	40℃	○	○	210℃	○	○	○
実施例14	5/50	◎	11000	3.2	1.7	140℃	25	185℃	45℃	○	○	210℃	○	◎	○
比較例8	—	—	1000	100.0	7.0	160℃	38	175℃	15℃	×	○	195℃	○	×	△
比較例9	—	—	1000	300.0	10.0	120℃	37	135℃	15℃	×	○	145℃	×	×	×

【0154】＜評価4＞得られた実施例1～14及び比較例1～9のシアントナーをそれぞれ用いて、画像出力（画像出力3）、定着（定着方法3）を行い定着画像を得た。得られた定着画像のOHP光透過性を評価した。以下に画像出力（画像出力3）、定着（定着方法3）、及び評価の方法を示す。

【0155】（画像出力3）用紙を、L紙から白黒用OHP（富士ゼロックス（株）社製）に代えた以外は画像出力1と同様にして未定着画像を出力した。また、ソリッド画像に加えて50%濃度の画像も出力した。

【0156】（定着方法3）実施例1～11及び比較例1～7のシアントナーの場合、搬送速度を毎秒30mm、定着器温度を各トナーの最低定着温度よりも15℃高い温度で定着した以外は、定着方法1と同様にして定着画像を得た。また、実施例12～14及び比較例8～9のシアントナーの場合、搬送速度を毎秒30mm、定着器温度を各トナーの最低定着温度よりも15℃高い温

度で定着した以外は、定着方法2と同様にして定着画像を得た。

【0157】（OHP光透過性の評価）定着画像の光透過率を、分光光度計（「U-3210」日立製作所社製）を用いて、波長480nmのモードで測定した。

【0158】＜評価1～4の評価結果＞

（実施例1～11、比較例1～7について）比較例1で得られたトナーは、従来よりカラー複写機で用いられてきたシアントナーであり、シャープメルト性を有するために熔融ムラが消失した温度から15℃上昇させたところで浸透現象が発生してしまう。今回の評価結果は富士ゼロックスオフィスサプライ社製「L紙」を用いているため15℃の使用可能温度範囲を有するが、浸透現象の発生温度は、紙密度が低いほど、また、紙表面の平滑性が低いほど発生しやすくなってしまふ。従って、さらに紙密度が低い薄紙（例えば、富士ゼロックスオフィスサプライ社製「S紙」や、紙表面の平滑性が悪い古紙配合

のリサイクル紙、例えば富士ゼロックスオフィスサプライ社製「WR紙」や「Green100紙」)を使用した場合には、使用可能温度範囲がもっと狭く、場合によっては無くなってしまう。一方、微粒子の分散性を満たした実施例1～実施例11のシアントナーは、いずれも25℃以上の使用可能温度範囲を有している。特に実施例1～5、及び7～11のシアントナーは、30℃以上の使用可能温度範囲を有しており、前述のような条件の悪い紙を用いても充分以上の使用可能温度範囲を有することができる。さらに、得られたグロスもいずれも30以上あり光沢性、発色性ともに充分であった。

【0159】また、実施例1及び2の結果からも分かるように実施例2のシアントナーは、微粒子のフラッシング処理を行っていない、あるいは樹脂コート処理が不十分であるために、粘弾性特性は満たされているが粒子の分散性が僅かに劣るため使用可能温度範囲が比較的狭くなっている。実施例6は、微粒子の分散性は本発明の範囲を満たしているが粘弾性特性が若干劣るため、使用可能温度範囲が比較的狭くなっている。逆に比較例1、3、7のシアントナーは、微粒子を含有せず、結果として使用可能温度範囲が得られなかった。比較例3のシアントナーは、比較例1のシアントナーと比較して、結着樹脂の分子量を挙げたものであるが、効果的な使用可能温度範囲が得られなかったばかりでなく、最低定着温度が上昇してしまった。比較例2、4～6のシアントナーは、本発明の微粒子の分散状態、粘弾性特性を満たしていないため、十分な使用可能温度範囲が得られなかった。比較例6のシアントナーは、粘弾性特性が高くなりすぎたため、定着温度があがり、また、発色性、OHP光透過性(透過率35%)も悪かった。

【0160】実施例1～11のシアントナーは、しみ込みラティチュード、発色性、ホットオフセット性能、剥離性、トナーの熱保存性、画像の熱保存性に優れ、総合的に実使用に十分な性能を示した。実施例1～11のシアントナーは、OHP光透過性についても、透過率はいずれも80%以上の値を示し実用上充分であった。また、画像濃度50%においても光透過率75%以上を示した。OHP透過画像も鮮明に発色していた。

【0161】実施例8～11のシアントナーは、実施例1～7のシアントナーと比較して低軟化温度の結着樹脂を用いても、低温定着が達成でき、トナーの熱保存性、画像の熱保存性も優れていた。一方、低軟化温度の結着樹脂を用いた比較例7のシアントナーは、低温定着できるが、トナーの熱保存性、画像の熱保存性が悪く、実使用に耐えられないレベルであった。

【0162】(実施例12～14、比較例8～9について)実施例12～14のシアントナーは、定着方法2のオイルレス定着条件において、良好な剥離性を示し、しみ込みラティチュード、発色性、ホットオフセット性能、トナーの熱保存性、画像の熱保存性の良好であっ

た。実施例12～14のシアントナーは、OHP光透過性についても、透過率はいずれも80%以上の値を示し実用上充分であった。また、画像濃度50%においても光透過率75%以上を示した。OHP透過画像も鮮明に発色していた。実施例14のシアントナーは、2種の微粒子を用いているため、特に優れたトナー熱保存性を示した。

【0163】比較例8のシアントナーは、剥離性は良好であるが、実施例12～14のシアントナーと同じ結着樹脂を用いても、最低定着温度が高く、また、トナーの熱保存性、画像の熱保存性が悪く、実使用に耐えられないものであった。比較例9のシアントナーは、結着樹脂の粘弾性特性が、オイルレス定着適性をしめすには足りないために、単色のトナー厚さ(0.45mg/cm²)の画像は、剥離できても、フルカラーの画像厚さ(1.4mg/cm²)では、剥離できず、実使用に耐えられないものであった。

【0164】<評価5>実施例1のシアントナーのシアントナー顔料を、マゼンタ顔料(「セイカファーストカーミン1476T-7」大日精化工業(株)社製)と、イエロー顔料(「セイカファーストイエロー2400」大日精化工業(株)社製)と、カーボンブラック(「カーボンブラック#25」三菱化成(株)社製)とにそれぞれ代えた以外は、実施例1と同様にしてマゼンタトナー、イエロートナー、ブラックトナーを得た。得られた実施例1のシアントナーと、マゼンタトナーと、イエロートナーと、ブラックトナーとの4色のフルカラートナーを用いて、画像出力(画像出力4)、定着(定着方法4)を行い定着画像を得た。4色のフルカラートナーの耐久性テストを行った。また、実施例7及び13のシアントナーについても同様に行った。以下に、画像出力(画像出力4)、定着(定着方法4)、及び耐久性テストの方法を示す。

【0165】(画像出力4)4色のフルカラートナーとキャリアとを用いてそれぞれの現像剤を製造し、画像出力1と同様に未定着画像を得た。なお、キャリアは画像出力1で用いたものと同様なものを用いた。

(定着方法4)定着方法1と同様に定着画像を得た。

(耐久性テスト)10000枚を連続して画像出力、定着を行い、その後の定着画像を目視での評価、その他、トラブル発生の有無について評価した。

(耐久テストの結果)10000枚の連続画像出力後も画像の乱れは発生せず、初期画像と変化の無い良好なものであった。また、現像、転写、定着の各電子写真プロセスにおいてもトラブル等は発生しなかった。

【0166】<評価6>実施例4のシアントナーを用いて、画像出力(画像出力5)、定着(定着方法5)を行い定着画像を得た。得られた定着画像を評価した。以下に画像出力(画像出力5)、定着(定着方法4)、及び評価の方法を示す。

【0167】（画像出力5）画像出力1と同様にして未定着画像を得た。

（定着方法5）熱転写方式のベルト定着器を用いて定着画像を得た。

（定着画像の評価）得られた定着画像を目視で評価した。

（定着画像の評価の結果）得られた画像は、画像ずれがなく、高画質なものであった。

【0168】本発明の電子写真用カラートナーによると、トナー中に微粒子を十分に分散させ、特定の粘弾性範囲を満たすと、熔融ムラの防止と紙の繊維へのトナーの浸透現象を防止を両立することができたとともに、定着後の画像も高画質、高発色なものが得られ、OHP光透過性も問題ないものであった。熱ブロッキング性等のトナー特性も問題無い物であった。さらに、これらを満たしつつ低温定着性が得られた。また、良好なオイルレス剥離性をもたせつつ、定着温度の低温化ができた。トナーの製造性も良好であった。

【0169】

【発明の効果】以上により、従来のトナーの緒特性を悪化させることなく、トナーの定着可能温度領域が広く、かつ、カラー用紙以外の紙を用いても高画質・高発色を維持したまま紙への浸透現象を防止して画質劣化を発生させない電子写真用カラートナー、電子写真用現像剤、画像形成方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、トナーの動的複素弾性率 G^* と温度

との関係を示した図である

【図2】 図2は、本発明の画像形成方法に好適に用いられる画像形成装置の1例を示す概略構成図である。

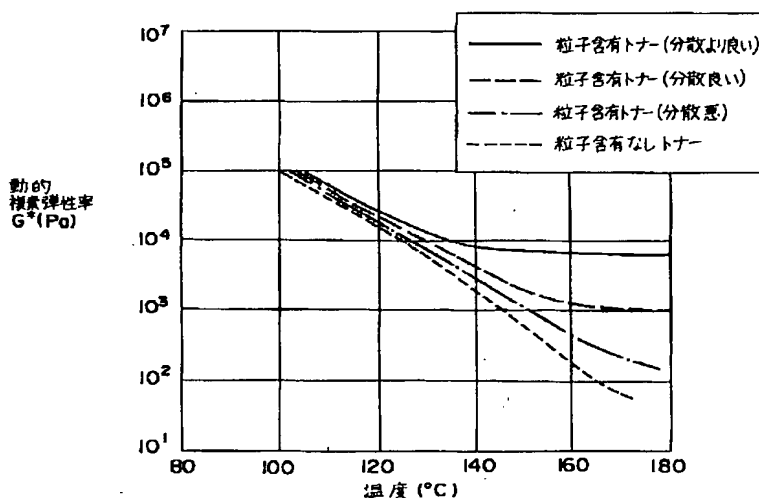
【図3】 図3は、本発明の画像形成方法に好適に用いられる画像形成装置の1例を示す概略構成図である。

【図4】 図4は、本発明の画像形成方法に好適に用いられる画像形成装置の1例を示す概略構成図である。

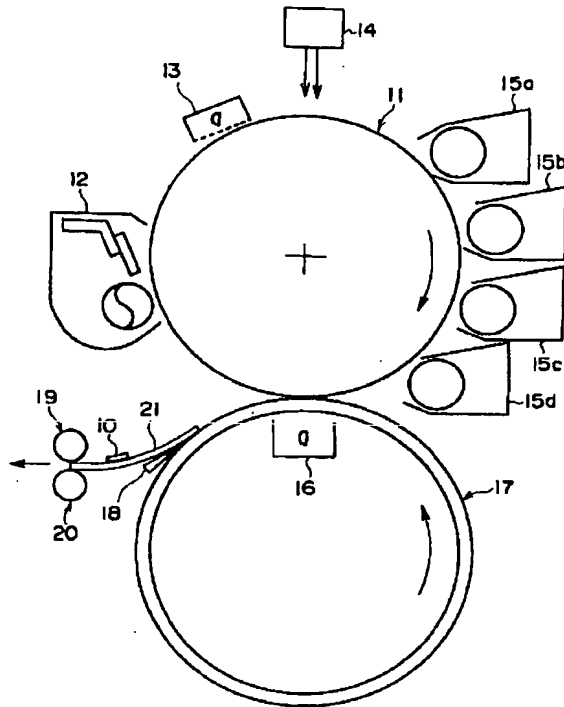
【符号の説明】

- 10 トナー像
- 11 31 感光体
- 12 32 クリーナー
- 13 33 帯電器
- 14 34 露光装置
- 15 a 15 b 15 c 15 d 35 現像器
- 16 23 36 転写帯電器
- 17 転写用ロール
- 18 剥離爪
- 19 加熱ローラ
- 20 加圧ローラ
- 21 43 被転写体
- 22 ロール状の中間転写体
- 37 a 37 b 37 c 37 d 現像ユニット
- 38 ベルト状の中間転写体
- 39 発熱体
- 40 加熱支軸ロール
- 41 支軸ロール
- 42 加圧ロール

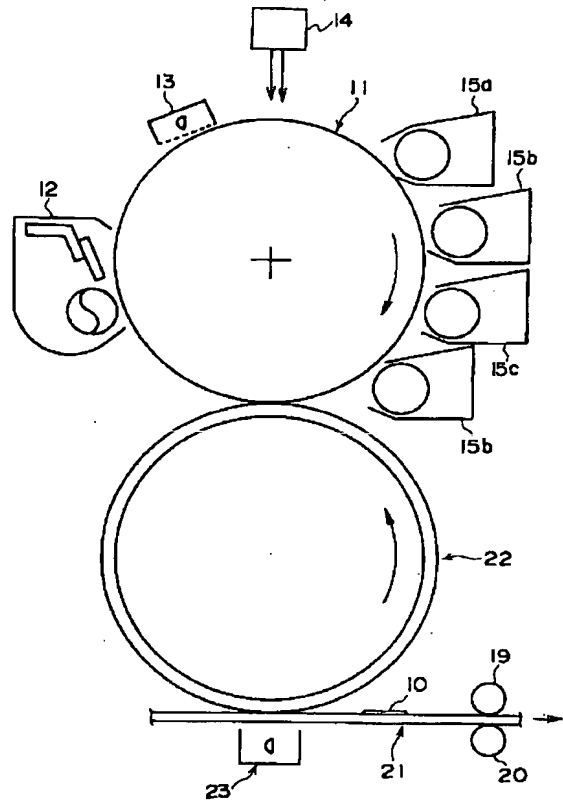
【図1】



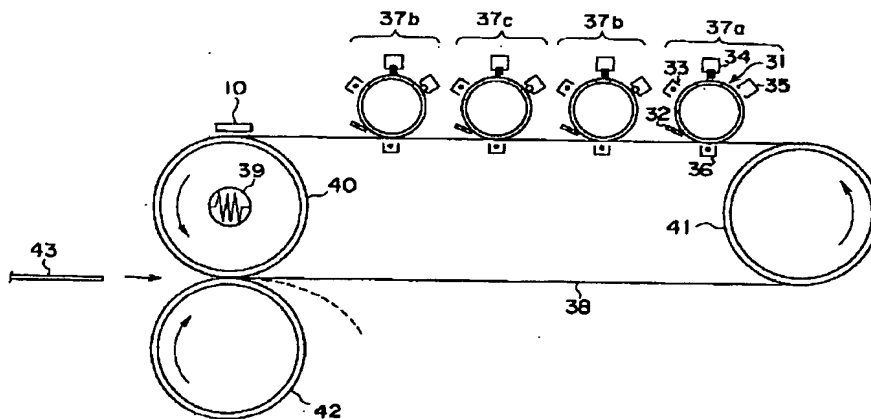
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 安田 晋
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(72)発明者 高島 紘一
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(72) 発明者 石塚 大輔
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA06 AA21 EA03 EA05 FB01
2H033 AA02 AA09 AA11 BA58 BB00